

Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von polymeren Papieradditiven und deren Einfluss auf die Biofilmbildung

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur
Erlangung des akademischen Grades einer
Doktor-Ingenieurin
genehmigte

Dissertation

eingereicht von Dipl.-Ing. Nadja Viel, geb. Keilmann
aus Lampertheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	05.05.2008
Tag der mündlichen Prüfung:	30.06.2008

Darmstadt 2008

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, im Zeitraum von Mai 2004 bis April 2008 angefertigt.

Danken möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. Gruber für die interessante Themenstellung, die gewährten Freiräume, die freundliche Arbeitsatmosphäre und fachliche Unterstützung sowie allen Kollegen für anregende Diskussionen und ihre Hilfsbereitschaft.

Den Laboranten des Chemischen Labors des Fachgebiets Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) danke ich für die freundliche Unterstützung bei den Analysen.

An dieser Arbeit haben Katharina Wagner und Christin Brück als Studienarbeiterinnen im vertiefenden Praktikum des Fachbereichs Maschinenbau mitgewirkt. Ihnen danke ich für ihr Engagement.

Herrn Prof. Dr. D. Johannsmann, Technische Universität Clausthal, gilt mein Dank für die freundliche Unterstützung beim Aufbau der Quarzmikrowaage.

Zuletzt möchte ich mich bei meinem Mann Benjamin, bei meinen Eltern und meiner Familie für die tolle Unterstützung während meines Studiums ganz herzlich bedanken.

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
1.1 Problematik und Aufgabenstellung	2
2 Grundlagen.....	5
2.1 Adsorption	5
2.2 Adsorption von Polyelektrolyten an festen Oberflächen	9
2.3 Verwendete Polyelektrolyte	15
2.4 Adsorption an Zellstoff.....	20
2.5 Adsorption an Füllstoffe.....	25
2.6 Papierherstellungsprozess	31
2.7 Biofilmbildung.....	35
3 Messmethoden.....	38
3.1 Polyelektrolyttitration	38
3.2 Viskosimetrie	39
3.2.1 Verhängungsnetzwerke.....	42
3.2.2 Viskositätsmessung	42
3.3 Messung der Polymeradsorption an Füll- und Faserstoffen	44
3.3.1 Total Organic Carbon (TOC)	45
3.3.2 Size Exclusion Chromatography (SEC).....	45
3.3.3 UV-Vis-Spektroskopie.....	46
3.3.4 Zetapotenzial-Messungen	47

3.4	Quartz Crystal Mikrobalance zur Bestimmung der Adsorption an Stahl	50
4	Ergebnisse und Interpretation der Untersuchungen	60
4.1	Auswahl der Polymersysteme	60
4.2	Bestimmung der kritischen Konzentration der Polymerlösung	61
4.3	Bestimmung der Adsorptionsisothermen von geladenen Polymeren an Füll- und Faserstoffe.....	69
4.3.1	Vergleich der Analysenmethoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration	70
4.3.2	Auswertung der Elugramme - Adsorbierter Polymeranteil	74
4.3.3	Kinetik der Adsorption von geladenen Polymeren an Füll- und Faserstoffe	79
4.3.4	Bestimmung der Adsorptionsisothermen für geladene Polymere	83
4.3.5	Adsorption an Calciumcarbonat	87
4.3.6	Adsorption an Kaolin.....	91
4.3.7	Adsorption an Zellstoff	98
4.3.8	Ergebnisse der Adsorption an Füll- und Faserstoffe aus salzfreier Lösung.....	102
4.4	Ergebnisse der Zetapotenzialuntersuchung an Füll- bzw. Faserstoffsuspensionen	108
4.5	Berechnung des Polymerverbrauchs für eine Papiersuspension im Hinblick auf die Bildung von polymeren Ablagerungen.....	123
4.6	Bestimmung des Ablagerungsverhaltens von polymeren Papieradditiven an Stahloberflächen mit Hilfe der QCM.....	128
5	Experimenteller Teil.....	144
5.1	Eingesetzte Materialien	144
5.1.1	Faserstoff.....	144
5.1.2	Füllstoffe	144

5.1.3	Wasserlösliche Polymere	144
5.2	Methoden	146
5.2.1	Adsorptionsuntersuchungen an Füll- bzw. Faserstoffsuspensionen.....	146
5.2.2	Messen des Zetapotenzials	148
5.2.3	Durchführung der SEC-Messungen	148
5.2.4	Durchführung der TOC-Messung	149
5.2.5	Viskositätsmessungen	149
5.2.6	Durchführung der UV-Vis-Messung.....	150
5.2.7	Adsorptionsuntersuchung an Stahloberflächen.....	150
6	Zusammenfassung der Ergebnisse	154
6.1	Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen der verwendeten Polymerlösungen zur Beurteilung des Lösungszustandes der Polymeren	155
6.2	Ergebnisse der Polymeradsorption an Füll- und Faserstoffe	155
6.3	Ergebnisse der Zetapotenzialuntersuchungen	157
6.4	Ergebnisse der Polymeradsorption an die Stahloberflächen	158
6.5	Wirkung der kationischen Papieradditive auf die Biofilmbildung.....	159
7	Resumé	160
8	Literatur	161

Verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscope
a-PAM	anionisch modifiziertes Polyacrylamid
a-Stärke	anionische Stärke
C_0	Ausgangskonzentration [mg/L]
C_{GGW}	Gleichgewichtskonzentration [mg/L]
c-PAM	kationisch modifiziertes Polyacrylamid
c-PEI	kationisch modifiziertes Polyethylenimin
c-PVAm	kationisch modifiziertes Polyvinylamin
c-Stärke	kationische Stärke
EPS	Extrazelluläre polymere Substanz
GCC	Ground calcium carbonate
HBHW	Halbe Halbwertsbreitenverschiebung
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LD	Ladungsdichte [mmol/g]
MW	Molmasse [g/mol]
m_{ads}	adsorbierte Menge [mg/m ²]
m_{ads}^{max}	maximal adsorbierbare Menge [mg/m ²]
m_{OF}	Masse des Füll- bzw. Faserstoffs [g]
O_{spez}	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
PAM	Polyacrylamid
PCC	Precipitated calcium carbonate
PCD	Particle Charge Detektor
Poly-DADMAC	Poly-Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid
QCM	Quartz Crystal Microbalance
REM	Raster-Elektronenmikroskop
SEC	Size Exclusion Chromatography
TOC	Total Organic Carbon

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem bisher kaum beachteten Nebeneffekt des Einsatzes von Polymeren in der Papierproduktion. Es geht dabei um die Bildung polymerer Adsorptionsschichten und deren Wirkung auf die Anlagerung von Bioschleimbelägen.

Im Jahr 2005 wurden weltweit ca. 367 Mio. Tonnen Papier, Pappe und Karton hergestellt, davon rund 22 Mio. Tonnen in etwa 200 Papierfabriken in Deutschland. Der Umsatz der deutschen Papierindustrie an ca. 3000 verschiedenen Papiererzeugnissen belief sich auf 13 Mrd. Euro.¹

Papier ist nicht nur ein Massenprodukt des täglichen Lebens, sondern es werden heutzutage auch große qualitative Anforderungen daran gestellt, die ohne chemische Hilfsstoffe nicht erfüllt werden können, weil diese für die Verbesserung der mechanischen und optischen Eigenschaften des Papiers unabdingbar sind. Die chemischen Hilfsstoffe können in die zwei Klassen der Papieradditive und Prozesschemikalien unterteilt werden. In der überwiegenden Zahl handelt es sich bei diesen um Polyelektrolyte.

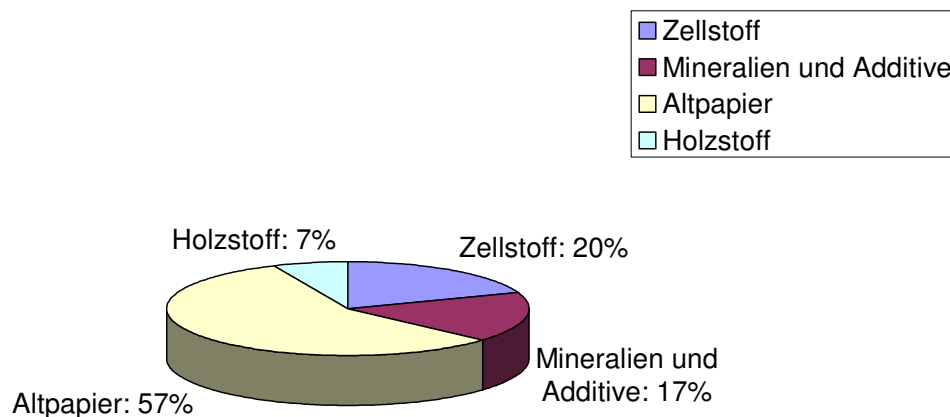


Abbildung 1: Rohstoffverbrauch der deutschen Papierindustrie 2005²

Zu den Papieradditiven gehören Streichfarbenbinder, Trockenfest-, Leimungs- und Streichereihilfsmittel, Füllstoffe, Pigmente und optische Aufheller. Sie veredeln das Papier, während die Prozesschemikalien der Verbesserung des gesamten Produktionsablaufs, der Emissionsreduzierung und Reinhaltung des Systems dienen. Dieser Klasse gehören beispielsweise die Fixier- und

Retentionsmittel an, weil sie die Fein- und Füllstoffe in das Papier einbinden und so auch die Belastung des überwiegend im Kreislauf geführten Produktionswassers und die damit verbundenen Ablagerungen an Papiermaschinenoberflächen minimieren.

Der Rohstoffverbrauch der Papierproduktion ist beachtlich, weshalb man aus ökologischen und ökonomischen Gründen versucht, die „frischen“ Faserstoffe Zellstoff und Holzstoff durch Altpapier zu ersetzen. Aus dem stetig steigenden Zuwachs des Altpapieranteils und der auf diesem Weg in die Produktion eingebrachten Altstoffe (Strichkomponenten, Klebstoffe, Druckfarben) resultieren immer neue Fragestellungen und weiterer Forschungsbedarf, weil diese die Qualität des Produkts und auch den gesamten Herstellungsprozess negativ beeinflussen. Durch die Verwendung von Altpapier werden auch vermehrt Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, in die Papiermaschine eingebracht, die die Papierproduktion in besonderem Maße stören.^{3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12}

1.1 Problematik und Aufgabenstellung

Die moderne Papierproduktion ist ein reifer, technisch sehr hoch entwickelter Prozess mit dem Ziel maximaler Produktivität bei gleichzeitiger Schonung von Ressourcen. Man versucht daher, die Produktionsgeschwindigkeit der Papierbahnen immer weiter zu erhöhen (derzeit ca. 2000 m/min) und den Wasserverbrauch durch kontinuierliche Kreislaufführung zu verringern.¹³ Die Anreicherung von gelösten und feindispersen Stoffen im Kreislauf in Verbindung mit Totzonen in der Flüssigkeitsströmung bringt es mit sich, dass die eingesetzten Papieradditive an einigen Bereichen der Maschinenoberfläche Ablagerungen bilden und so Haftstellen oder Nährböden für Bakterien und Pilze darstellen können. Die Bakterien vermehren sich an diesen Stellen, bilden Kolonien und erzeugen eine eigene Schutzschicht aus extrazellulären polymeren Substanzen schleimartiger Konsistenz. Neben der Tatsache, dass der Bakterien Schleim zu Korrosionsschäden (sog. Biofouling) an der Stahloberfläche führt, droht ein Produktionsstillstand, wenn Schleim auf die Papierbahn gerät, dort Löcher verursacht und dies dann einen Bahnabriss

zur Folge hat. Weil ein Abriss der Papierbahn unbedingt verhindert werden muss, wurden früher toxische Biozide zur Bekämpfung der Mikroorganismen zugesetzt. Aus ökologischen Gründen ist ein Ersatz dieser Stoffe durch nicht toxische Verbindungen erwünscht. Ein Einsatz löslicher toxischer Substanzen ist auch deshalb besonders problematisch, weil sich sehr schnell dagegen resistente Bakterien-Stämme bilden. Man verwendet daher heute sich schnell zersetzende Biozide und wendet diese nur in kurzen Schockbehandlungen an. Es besteht ein großer Bedarf, dieses für einen Massenprozess diffizile und störungsanfällige Verfahren durch eine robustere polymer-basierende Methode zu ersetzen.

Dazu muss zunächst bekannt sein, wie polymere Additive mit der Biofilmbildung interagieren.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die am häufigsten in der Industrie verwendeten Polyelektrolyt-Papieradditive auf ihre Adsorptionsneigung an Oberflächen zu untersuchen, die bei der Papierproduktion ständig in Kontakt mit den Papieradditiven stehen. Dies sind im Wesentlichen der Stahl der Papiermaschine, die Füllstoffe Calciumcarbonat und Kaolin sowie der Zellstoff an sich. Zu diesem Zweck wurden für die Untersuchungen einige charakteristische anionisch oder kationisch geladene Polyelektrolyte unterschiedlichen Molekulargewichts und unterschiedlicher Ladungsdichte ausgewählt.

Mit Hilfe geeigneter quantitativer Analysemethoden sollten die Adsorptionsisothermen der Polyelektrolyte aufgenommen werden, um so ein besseres Verständnis der Affinität der Polymeren zu den speziellen Oberflächen in der Papierherstellung zu erhalten.

Die Strategie sah vor, als erstes grundlegende Daten an einem definierten System von dispergierten Füllstoffen, Papieradditiven und Fasern zu sammeln und diese dann auf praxisnahe Bedingungen zu übertragen. Im ersten Teil der Arbeit boten sich zur Bestimmung der Rest-Additivkonzentration TOC (Total-Organic-Carbon)-Messungen, Größenausschlusschromatographie sowie zur Charakterisierung des Ladungszustandes Zetapotentialmessungen an. Im zweiten Teil wurden dann zur direkten Messung der Adsorption auf

Stahloberflächen die Schwingquarzwaage und bildgebende Verfahren (Licht- und Rasterkraftmikroskopie) verwendet.

Um entscheiden zu können, ob die gelösten Polyelektrolyte weitgehend als einzelne isolierte Knäuel oder in Form eines Verhängungsnetzwerks in der Lösung vorliegen, aus der heraus sie an die Oberfläche adsorbiert werden, wurde die Viskosität der für die Untersuchungen verwendeten Polyelektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Elektrolytgehalt untersucht.

Zuletzt sollte die Kombination von Analysenmethoden zur Überprüfung der Wirkung von Papieradditiven auf die Vermeidung der Biofilmbildung angewandt werden.

2 Grundlagen

2.1 Adsorption

Die Entstehung von Ablagerungen im Stoff-Aufbereitungssystem sowie an der Papiermaschine in einer Papierfabrik ist auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen. Diese führen zu einer Anreicherung von Stoffen an den Grenzflächen fest-flüssig. Für die Haftung von Molekülen an Oberflächen gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten¹⁴: Die Physisorption beruht auf van-der-Waals-Wechselwirkungen (d.h. Dispersions- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) zwischen Adsorbat und Substrat, während die Teilchen bei der Chemisorption über eine chemische Bindung an die Oberfläche gebunden werden. Verglichen mit der Physisorption liegt die bei der Adsorption freiwerdende Enthalpie ΔH der Chemisorption etwa um den Faktor 10 höher. Insgesamt ist die Freie Enthalpie ΔG für das Sorptionsgleichgewicht verantwortlich.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Gleichung 1

Dabei ist ΔG die Summe der chemischen Potentiale der Komponenten, ΔH die freiwerdende Energie, T die Temperatur, bei der die Adsorption stattfindet und ΔS die Entropiedifferenz vom Zustand vor und nach der Adsorption.

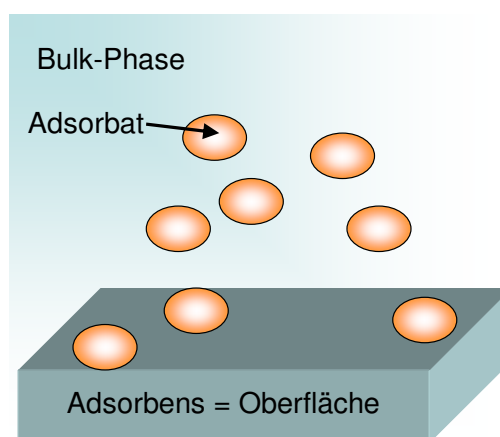


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Adsorption von Partikeln an einer Oberfläche

Zur Charakterisierung der Adsorption von Stoffen an Oberflächen dienen die experimentell bestimmbaren Adsorptionsisothermen. Eine bekannte Menge Adsorbens wird mit der gelösten Probe zusammengebracht, die Gleichgewichtseinstellung abgewartet und schließlich die adsorbierte Menge, beispielsweise über die Konzentrationsänderung in der Bulkphase, bestimmt. Die Adsorptionsisotherme stellt eine Funktion der adsorbierter Menge in Abhängigkeit von der in der Lösung verbleibenden Gleichgewichtskonzentration dar (Abbildung 3).

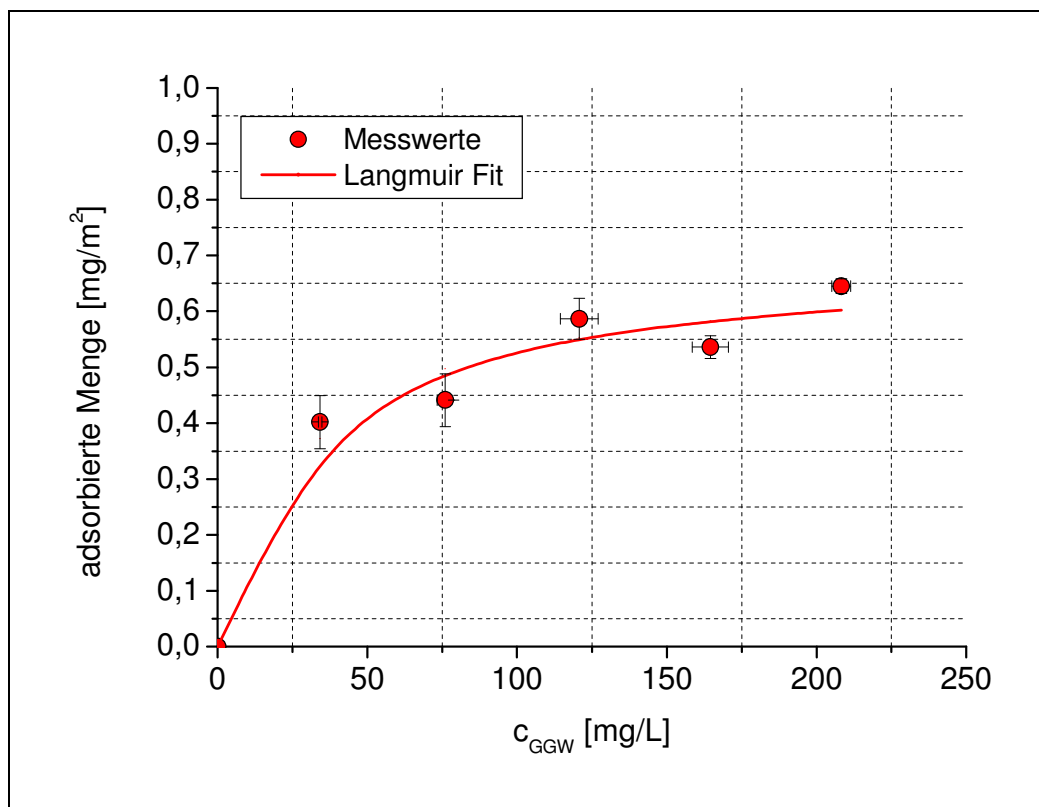


Abbildung 3: Adsorptionsisotherme der Adsorption eines kationisch modifizierten Polyvinylamins an Kaolin

Die Adsorptionsisothermen, die bei Experimenten zu beobachten sind, lassen sich in sechs Typenklassen unterteilen. Bis auf die Typen IV und V sind deren Adsorptionsisothermen reversibel, d.h. dass Adsorption und Desorption dem gleichen Kurvenverlauf folgen.

Abbildung 4 zeigt die verschiedenen Adsorptionsisothermen anhand der Adsorption eines gasförmigen Stoffes.

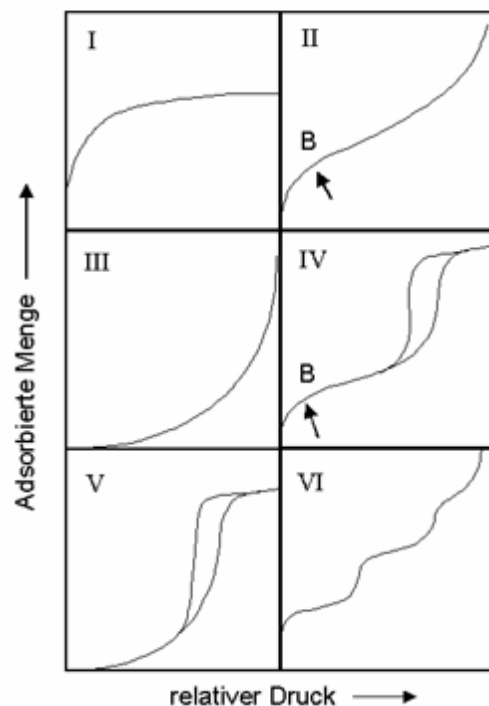


Abbildung 4: Klassifizierung der Sorptionsisothermen¹⁵

Eine analoge Darstellung wird für die Adsorption aus Lösung verwendet, wobei anstelle des Drucks die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung als Abszissenwert verwendet wird.

Typ I-Isotherme: Diese Isotherme beschreibt die Adsorption einer monomolekularen Schicht. Die Kurve startet im Nullpunkt, steigt dann steil an und wird mit zunehmendem Druck bzw. Konzentration flacher, bis sie sich einem Maximum annähert. Das Maximum entspricht einem Belegungsgrad von 1. Dieser würde erreicht werden, wenn alle Adsorptionsplätze belegt wären und die Oberfläche vollständig mit adsorbierten Teilchen belegt wäre. Da jedoch immer Adsorptions- und Desorptionsprozesse gleichzeitig ablaufen, wird dieses Maximum kaum erreicht. Diese Isotherme ist spezifisch für mikroporöse Substanzen mit relativ kleiner äußerer Oberfläche, wie z.B. Aktivkohle.

Typ II-Isotherme: Diese Isotherme ist die Standardform für nicht-poröse Adsorptionsmittel oder solche mit Makroporen. Der Punkt B zeigt, wann die erste Adsorptionsschicht vollständig ist. Im dann folgenden linearen Teil der Isotherme steigt durch leichte Druck- bzw. Konzentrationssteigerung die

Adsorptionsmenge linear an, was mit einer Verdichtung der adsorbierten Schicht korreliert. Erst wenn der Druck weiter erhöht wird, beginnt die Adsorption weiterer Lagen. Der genaue Übergang zwischen Einzel- und Mehrschichtadsorption ist nur schwer festzustellen.

Typ III-Isotherme: Diese Isotherme beschreibt auch eine Mehrschichtadsorption. Hier ist im Gegensatz zum Typ II kein deutlicher Übergang von der Einzelschicht- zur Mehrschichtadsorption zu erkennen. Dieser Typ ist nur selten zu beobachten, z.B. bei Wasser an hydrophoben Substanzen.

Typ IV-Isotherme: Bei dieser Isotherme ist die Adsorptionshysterese charakteristisch, wie sie z.B. durch Kapillarkondensation in Mesoporen hervorgerufen wird. Der Verlauf entspricht dem der Typ II-Isotherme, wobei Punkt B wieder die Vervollständigung der ersten Schicht kennzeichnet. Diese Isotherme erhält man für viele mesoporöse technische Adsorbentien.

Typ V-Isotherme: Isothermen des Typs V sind sehr selten und entsprechen der Typ III-Isotherme bei porösen Materialien. Dieser Verlauf wird vor allem bei der Adsorption polarer Komponenten an hydrophoben Oberflächen beobachtet. Bei kleinen Drücken bzw. Konzentrationen erfolgt eine geringe Adsorption an der Oberfläche. Die weitere Adsorption wird dann durch das Vorhandensein des Adsorbates gefördert, wodurch der dann folgende steile Anstieg zu erklären ist.

Typ VI-Isotherme: Die Typ VI-Isotherme zeigt eine schrittweise verlaufende Mehrschichtadsorption. Dies kommt sehr selten an einer einheitlichen nicht-porösen Oberfläche vor. Ein Beispiel dafür ist die Adsorption von Stickstoff oder Krypton an graphitisiertem Ruß.

Charakteristisch für die Polyelektrolytadsorption sind Hochaffinitätsisothermen, bei denen im Anfangsbereich der Adsorptionsisothermen alle Polymere von der Substratoberfläche adsorbiert werden, bis ein Plateau erreicht wird, in dem keine weitere Polymeradsorption stattfindet.

2.2 Adsorption von Polyelektrolyten an festen Oberflächen

Es existieren Modelle zur Beschreibung der Adsorption von kleinen Molekülen, Ionen und von einfach strukturierten Makromolekülen an Festkörperoberflächen.¹⁶ Prinzipiell können die Adsorptionstheorien für Polymere auch auf Polyelektrolyte übertragen werden, wenn neben der spezifischen und der chemischen Wechselwirkung auch der elektrostatische Anteil der Wechselwirkungsenergie zwischen Festkörper und Polyelektrolyt berücksichtigt wird.¹⁷ Dies gilt besonders bei einer hohen Ionenstärke der Lösung oder geringer Ladung des Makroions. Für geringe Ionenstärken und hohe Polymerladung sind zusätzliche Konformations- und intramolekulare elektrostatische Effekte zu berücksichtigen.

Eine theoretische Beschreibung der Adsorption von Polyelektrolyten an geladene Oberflächen geht auf Hesselink¹⁸ zurück, der die Theorie von Hoeve¹⁹ für ungeladene Polymere um die elektrostatische Wechselwirkung bei der Adsorption von geladenen Polymersegmenten erweiterte. Der Nachteil dieses Modells war allerdings die Vorhersage von zu großen adsorbierten Polymerschichtdicken. Ein verbessertes Modell lieferten Scheutjens und Fleer^{20,21}, denn sie leiteten mit der statistischen Thermodynamik eine allgemeine Adsorptionstheorie für Polymere ab. Diese ermöglicht eine Vorhersage der adsorbierten Menge, der Schichtdicke, der Segment-Abstandsprofile, der Adsorptionsenthalpie und der Haftstellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration, der Molmasse des Polymers und vom Lösungsmittel. Cohen-Stuart^{22, 23} erweiterte diese Theorie um einen Volumenparameter, der das unterschiedliche Volumen von Polymersegment und Lösungsmittel berücksichtigt. Böhmer²⁴ liefert durch sein Multikomponenten-Gittermodell ein weiteres Adsorptionsmodell für Polyelektrolyte. Er erweiterte das Modell von Scheutjens-Fleer zu einem Multischicht-Stern-Modell. Dabei wird die Grenzschicht zwischen Feststoff und Lösung in ein Gitter unterteilt. In jeder Gitterzelle können sich die am Aufbau des Gitters beteiligten Komponenten (z.B. kleine Ionen oder Segmente eines Makromoleküls) befinden. Die Wechselwirkung und das benötigte Volumen aller beteiligten Komponenten werden dabei berücksichtigt. Durch Einführen eines

Ionisationsgrades α und der Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = \epsilon\epsilon_0$, beides Größen, die in Abhängigkeit vom Abstand z von der Oberfläche variieren, kann auf diese Weise auch die Adsorption von schwachen Polyelektrolyten behandelt werden. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen des Böhmer-Modells liefert eine gute Übereinstimmung, wenn die Voraussetzung eines einfachen, flexiblen Homopolymers erfüllt ist, das an jeder Monomereinheit eine ionisierte Gruppe trägt.¹⁶

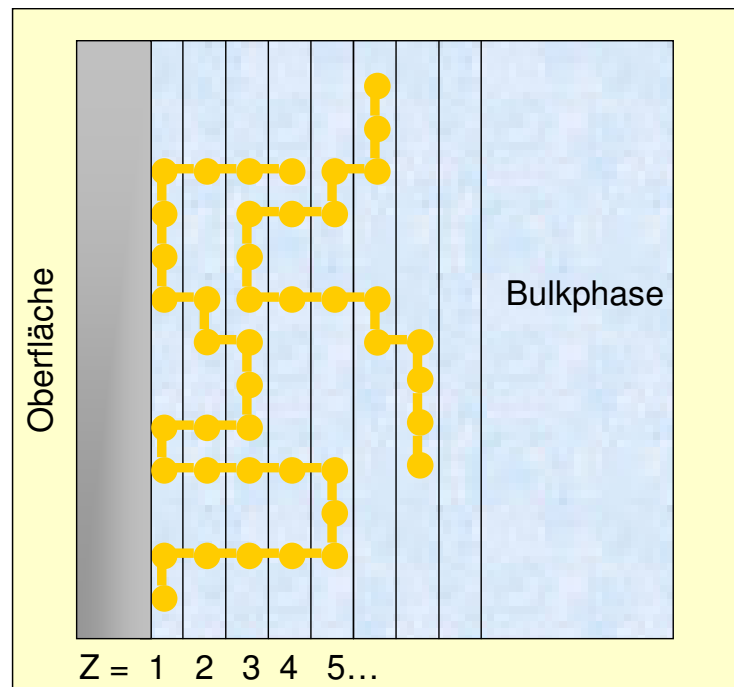


Abbildung 5: Zellenmodell nach Böhmer²⁴

Die Adsorption von Polymeren und Polyelektrolyten im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich in diesen Theorien durch die Betrachtung der energetischen und entropischen Beiträge beschreiben. Sie wird sowohl von den dispersen als auch von den elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflusst.²⁵

Treibende Kraft für die Adsorption ist die höhere Affinität der Polymersegmente zur Oberfläche im Vergleich zu der Affinität der Lösungsmittelmoleküle. Dies wird durch den Adsorptionsenergieparameter χ_s ausgedrückt. Adsorption erfolgt, wenn χ_s positiv wird (Gleichung 2).

$$\chi_s = \frac{u_1 - u_2}{kT}$$

Gleichung 2

u_1 = Adsorptionsenergie eines Lösungsmittelmoleküls

u_2 = Adsorptionsenergie eines Polymersegments

k = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur

Die Entmischungsenthalpie der Lösung und die Strukturänderung des Polymeren sowie die von der Substratoberfläche adsorbierten Lösungsmittelmoleküle wirken der Adsorption entgegen. Polymere können verschiedene Konformationen in der Lösung und an der Substratoberfläche einnehmen, was den wichtigsten Unterschied zu kleinen Molekülen darstellt. Man unterscheidet hierbei Züge, Schlaufen und Enden. Die Züge sind in aufeinander folgenden Segmenten auf der Oberfläche adsorbiert. Die Schlaufen haben keinen Kontakt zur Oberfläche und verbinden zwei Züge. Die Enden sind nicht adsorbierte Kettenenden, die oft weit in die Lösung hineinragen (Abbildung 6).

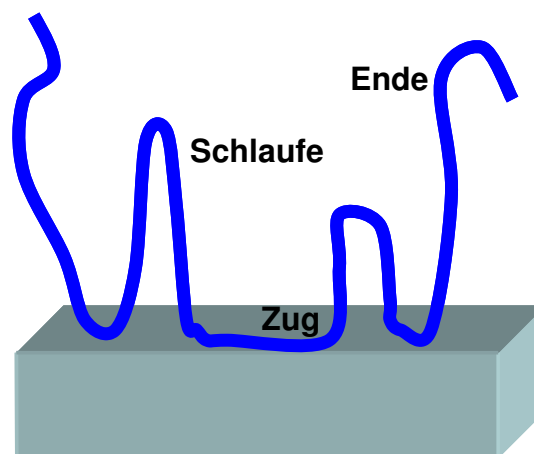


Abbildung 6: Konformation eines adsorbierten Makromoleküls²⁶

Im Vergleich zur ladungsneutralen Polymeradsorption sind bei der Polyelektrolytadsorption die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem

Substrat und dem Polyelektrolyten zu berücksichtigen. Die elektrostatische Wechselwirkung ist von der Oberflächenladungsdichte σ , der Ladungsart des Polymeren und der Ionenstärke des Mediums abhängig. Die Ladung einer Monomereinheit ist das Produkt aus dem Ladungsvorzeichen τ (+1 bei ungleichnamiger Ladung der Oberfläche und des Polymeren, -1 bei gleichnamiger Ladung) und dem Dissoziationsgrad α . Damit ergibt sich für den effektiven Adsorptionsparameter $\chi_{s(\text{eff})}$ eines Segments:

$$\chi_{s(\text{eff})} = \chi_s - \frac{\tau \alpha e \sigma}{\epsilon \epsilon_0 k T} \quad \text{Gleichung 3}$$

Mit:

ϵ = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

e = Elementarladung

σ = Oberflächenladungsdichte

Aufgrund der intramolekularen Segmentabstoßung nehmen stark adsorbierte Polyelektrolyte eine recht gestreckte, flach anliegende Konformation auf der Festkörperoberfläche ein. Durch intermolekulare Abstoßung der Segmente ist eine verminderte Tendenz zur Aggregation auf der Oberfläche gegeben.

Handelt es sich bei der Substratoberfläche um eine geladene Oberfläche, beeinflussen elektrostatische Anziehung und Abstoßung die Adsorptionseigenschaften, wie adsorbierte Menge, Konformation, Schichtdicke und Adsorptionsenergie.

Bei gleichnamiger Ladung von Polymeren und Oberfläche stoßen sich die beiden gegenseitig ab.

Ist die Oberfläche ungeladen, so ist der adsorbierte Polyelektrolytanteil ebenfalls sehr klein, da die Ladung der Polymersegmente nicht von der Oberfläche kompensiert werden kann und sich die Polymere gegenseitig abstoßen.

Einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Substratoberfläche haben auch einfache Elektrolyte im Reaktionsmedium. Diese schirmen die Oberflächenladung der Polyelektrolyte ab und beeinflussen somit auch den hydrodynamischen Radius des Polymeren und die Dicke der adsorbierten Polymerschicht auf der Substratoberfläche in der Weise, dass sie den hydrodynamischen Radius der Polymerknäuel verkleinern, weil sie die gleichnamigen Polymerladungen voneinander abschirmen und somit die elektrostatische Abstoßungen innerhalb des Knäuels verkleinert werden. Die Dicke der adsorbierten Polymerschicht ändert sich dadurch (Abbildung 7).

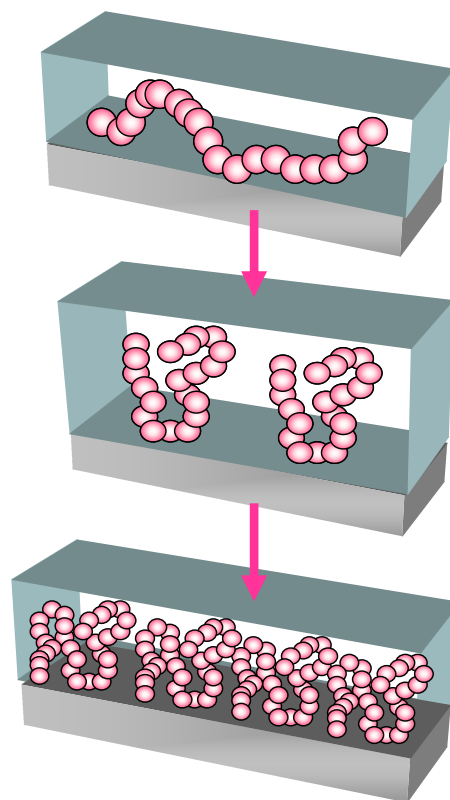


Abbildung 7: Einfluss des Salzgehalts auf die Schichtdicke der adsorbierten Polyelektrolytschicht; Oben: Keine Neutralsalzzugabe, das Polymer lagert sich mit seinen geladenen Segmenten an die Oberfläche an. Mitte: Durch Salzzugabe knäueln sich die Polymere, man erhält größere Schichtdicken und eine größere adsorbierte Menge. Unten: Bei hoher Salzzugabe sind die Polymere stark geknäuelte, die Schichtdicke nimmt wieder ab und die adsorbierte Menge zu

Sind die eingesetzten Polyelektrolyte von entgegengesetzter Ladung zu der Festkörperoberfläche, so handelt es sich beim Adsorptionsvorgang weitgehend um reine Elektrosorption. Die dominierende Triebkraft für die

Adsorption ist hier die elektrostatische Anziehung zwischen dem Polyelektrolyten und der entgegengesetzt geladenen Oberfläche. Dabei ist $\chi_s \leq 0$ und $\chi_{s(\text{eff})} > 0$. Die elektrostatische Anziehung resultiert in einer Aggregation von Polyelektrolyten an der Oberfläche. Dagegen wirken intra- und intersegmentelle Repulsionen der Polyelektrolyte. Durch Steigerung der Salzkonzentration wird die Abschirmung der Polymerladungen verstärkt und die elektrostatischen Kräfte zwischen Substrat und Adsorbens abgeschwächt. Die Oberflächenladung der Festkörper wird vollständig von den Polyelektrolytladungen ausgeglichen, wenn die Salzkonzentration niedrig ist.

Bei höheren Polymerladungsdichten werden die Oberflächenladungen durch Polyelektrolyte effektiv abgeschirmt. Mit steigender Salzkonzentration nimmt durch die zunehmende Abschirmung der Ladungen die adsorbierte Menge ab, bis, bei einer kritischen Salzkonzentration, keine Adsorption mehr stattfindet.

Neben der elektrostatischen Wechselwirkung können auch zusätzlich chemische Wechselwirkungen auftreten, durch die die Adsorption verstärkt wird. Gegen die Adsorption wirkt eine Zunahme der Güte des Lösungsmittels, d.h. der Flory-Huggins-Parameter χ wird kleiner. Salzzusatz verringert die elektrostatischen Anteile von $\chi_{s(\text{eff})}$ und $\chi_{(\text{eff})}$ erhöht damit die adsorbierte Menge von hochgeladenen Polymeren und verringert diese für schwach geladene Polyelektrolyte.

Für niedrige Salzkonzentrationen ist der Einfluss von χ_s kaum bemerkbar. Während bei reiner Elektrosorption in hohen Salzkonzentrationen eine Desorption auftritt, wird diese mit steigendem χ_s reduziert. Der Polyelektrolyt kann adsorbieren, obwohl ein großer Überschuss an kleinen, gleichgeladenen Ionen vorliegt. Für genügend große χ_s steigt die adsorbierte Menge mit der Salzkonzentration an, da die segmentellen Repulsionen abgeschirmt werden und sich Schlaufen und Enden ausbilden können.

Bei geringer Ladungsdichte ist die Zunahme von $\chi_{s(\text{eff})}$ stärker als die Zunahme von $\chi_{(\text{eff})}$, was zu einer Abnahme der adsorbierten Menge mit der Salzkonzentration führt. Die umgekehrte Situation erhält man bei hoher Ladungsdichte. Bei hohen Ionenstärken verhalten sich die Polyelektrolyte weitgehend wie ungeladene Polymere.

2.3 Verwendete Polyelektrolyte

Die untersuchten Polyelektrolyte werden auch in der Papierindustrie als Papieradditive eingesetzt. Sie sorgen im frisch gebildeten nassen Papiervlies für die optimalen Papiereigenschaften bei schwankenden Zellstoffqualitäten. Für die Untersuchungen wurden die in den nächsten Kapiteln erläuterten handelsüblichen, in der Industrie eingesetzten Polymere für die Adsorptionsuntersuchungen ausgewählt, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, der Ladungsdichte und in ihren Molekulargewichten unterscheiden.

Polyacrylamide (PAM)²⁷

Polyacrylamide werden in der Papierherstellung schon lange als Retentionsmittel verwendet. Sie können für ihre Anwendung individuell maßgeschneidert werden und sind deshalb mit variablen Molekulargewichten und Ladungsdichten erhältlich. Ihre Retentionswirkung hängt stark von diesen zwei Größen ab. Bei gegebener Ladung steigt sie mit zunehmendem Molekulargewicht an. Für die Untersuchungen wurden unter anderem kationische Copolymerisate aus quaternärem Ammoniumacrylat und Acrylamid ausgewählt.

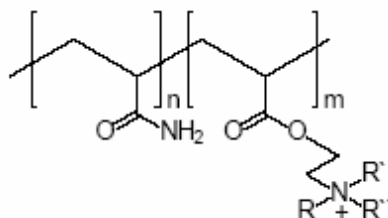


Abbildung 8: Strukturformel der Wiederholungseinheiten der verwendeten kationischen Polyacrylamide („n“ und „m“ statistisch variierende Sequenzlängen, abhängig von der Ladungsdichte)

Im Papiergefüge können die Amidfunktionen des kationisch modifizierten Polyacrylamids mit den OH-Gruppen des Zellstoffs oder der Füllstoffe Wasserstoffbrücken ausbilden. Gleichzeitig wechselwirken die kationischen Gruppen des kationisch geladenen PAM's mit den anionischen Gruppen des Zellstoffs und der Füllstoffe. Weiterhin sind auch Komplexbindungen über die Stickstoff- bzw. Sauerstoffgruppen denkbar.

Anionische Polyacrylamide, die durch eine Copolymerisation von Acrylamid mit Natriumacrylat als Comonomer hergestellt wurden, standen ebenfalls für die Untersuchungen zu Verfügung. Ihre allgemeine Strukturformel ist in Abbildung 9 dargestellt. Sie können über die Amidfunktion Wasserstoffbrücken, aber keine Salzbrücken zum Papierrohstoff im Papiergefüge ausbilden, weil die anionisch geladenen Polymersequenzen von der anionisch geladenen Zellstoffoberfläche abgestoßen werden. Damit trotzdem sehr stabile Zellstoffflocken beim Papierherstellungsprozess gebildet werden können, werden sie in Kombination mit kationischen Polyacrylamiden eingesetzt, die die anionischen Spezies untereinander über elektrostatische Bindungen verbrückt.

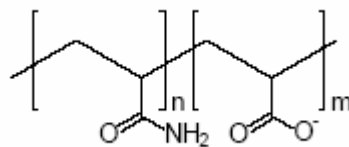


Abbildung 9: Strukturformel der Wiederholungseinheiten der eingesetzten anionischen Polyacrylamide („n“ und „m“ statistisch variierende Sequenzlängen)

Polyvinylamin (PVAm)

Als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel werden oft Polyvinylamine eingesetzt. Diese Makromoleküle tragen zahlreiche aktive Wasserstoffatome, die Wasserstoffbrücken zu Substraten wie z.B. Füll- und Faserstoffen ausbilden können. Dies ist für die Papierherstellung von Bedeutung, da zum einen die Faser-Faser-Bindungen über die Wasserstoffbrücken der Polyvinylamine gefestigt werden und zum anderen die Füllstoffe u.a. über H-Brücken an die Fasern gebunden werden. Möglich wäre auch wiederum, wie bei den PAM's, die Komplexbindung über das freie Elektronenpaar der Amingruppe zu Metallionen, z.B. den Eisenatomen im Stahl. Abbildung 10 zeigt die Herstellung von Polyvinylaminen. Ihre Ladung entsteht durch Protonisierung der Aminogruppen, daher hängt die Ladungsdichte vom pH-Wert des Einsatzmediums ab.

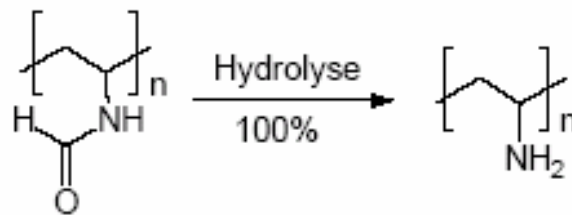


Abbildung 10: Darstellung der Wiederholungseinheit des verwendeten Polyvinylamins

Polyethylenimin (PEI)

Zur Verbesserung der Füllstoffretention sowie zur Verbesserung der Nassfestigkeit werden bei der Papierproduktion auch Polyethylenimine eingesetzt. Es werden reine und modifizierte Produkte auf dem Markt angeboten. Sie sind potenziell kationisch, wobei ihre Ladung vom pH-Wert abhängt.

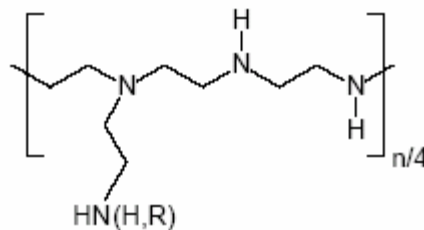


Abbildung 11: Strukturformel der Wiederholungseinheiten von reinem Polyethylenimin

Durch Aufpfropfen von Polyethylenglycol-bis-chlorhydrinether (Abbildung 12) an freie sekundäre Aminogruppen des reinen Polyethylenimins und anschließende Substitution der noch vorhandenen Halogenatome durch Ammoniumgruppen können permanente kationische Gruppen eingeführt werden.

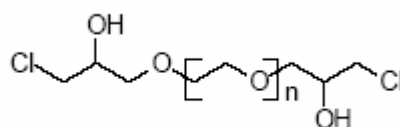


Abbildung 12: Strukturformel von Polyethylenglycol-bis-chlorhydrinether

Über ihre kationisch geladenen Gruppen als auch über die freien Elektronenpaare ist die Wechselwirkung der Polyethylenimine mit den

verwendeten Oberflächen der Papierherstellung möglich.

Stärke

Die Stärke ist neben den Füllstoffen der bedeutendste Hilfsstoff in der Papierindustrie. Im Rahmen dieser Arbeit wurden native und kationische Stärke eingesetzt. Allgemein besteht die Stärke aus zwei verschiedenen Polysacchariden der Amylose und dem Amylopektin, deren Grundeinheiten unterschiedlich verknüpft sind. Bei der Amylose sind die Glucoseeinheiten durch α -1,4-glucosidische Bindungen zu einer linearen Kette mit einem Polymerisationsgrad von ca. 1000 bis 5000 verknüpft. Die molekulare Struktur von Amylose ist Abbildung 13 in dargestellt

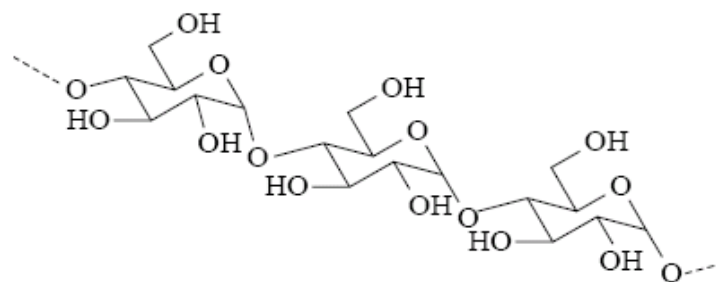


Abbildung 13: Struktur eines Amylosekettenausschnitts²⁸

Das Amylopektin ist über α -1,6-glucosidische Verknüpfungen verzweigt und hat einen Polymerisationsgrad von 6000 bis ca. 10^6 . Die Struktur von Amylopektin mit einer Verzweigung durch eine α -1,6-glucosidische Verknüpfung ist in Abbildung 14 dargestellt.^{29, 30, 31}

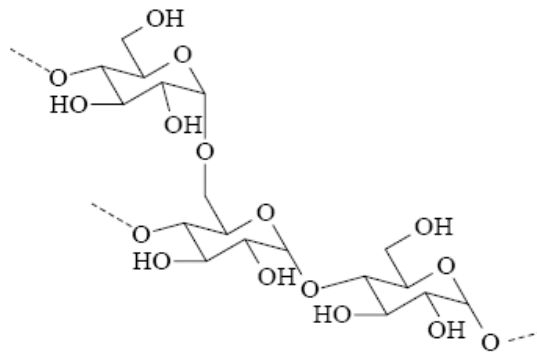


Abbildung 14: Amylopektinkettenauschnitt mit einer Verzweigung

Native Stärke wird in der Papierindustrie nur noch selten verwendet. Für die Papierproduktion werden heutzutage als Trockenverfestiger kationische Stärken verwendet, die wegen ihrer positiven Ladung leichter auf die anionisch geladenen Fasern und Füllstoffe aufziehen und somit fast vollständig zurückgehalten werden. Durch eine Veretherung mit z.B. Glycidylammoniumchlorid kann die Stärke kationisch ausgerüstet werden.

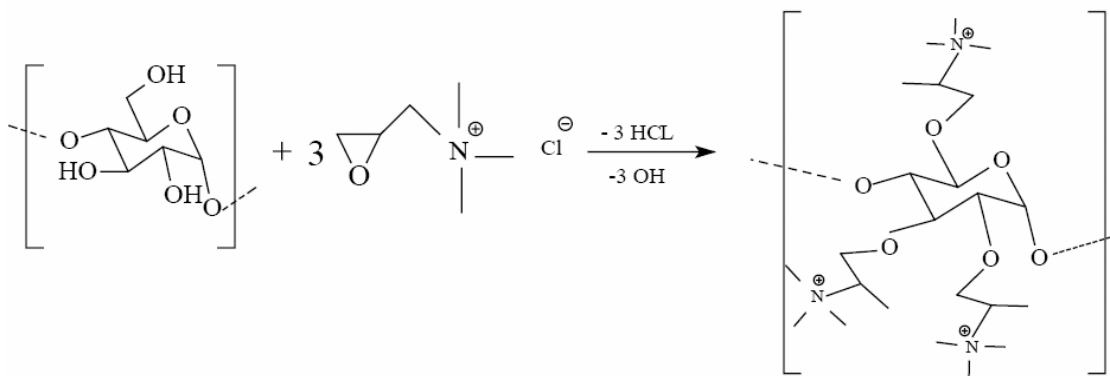


Abbildung 15: Kationisierung von Stärke durch Veretherung³²

Üblicherweise werden in der Praxis nicht alle Hydroxylgruppen ausgetauscht, sondern Substitutionsgrade von nur 0,02 bis 0,05 eingestellt. Die für die Untersuchungen verwendeten Stärken können über Wasserstoffbrückenbindungen und die kationische Stärke zusätzlich über die quaternären Stickstoffgruppen mit den Füll- und Faserstoffen wechselwirken.

2.4 Adsorption an Zellstoff

Zellstoff ist ein Grundstoff des Papiers, der durch chemischen Aufschluss von Holz oder Einjahrespflanzen gewonnen wird. Durch den chemischen Aufschluss werden Holzbestandteile, hauptsächlich das Lignin, welches das Holz gelb bis bräunlich färbt, herausgelöst. Durch eine nachgeschaltete Bleichstufe kann das nicht gelöste Lignin oxidativ oder reduktiv entfernt werden.³³ Der auf diese Weise hergestellte Zellstoff kann anschließend in der gleichen Fabrik zu Papier weiterverarbeitet werden oder wird mit einem Trockengehalt von 90% an andere Papierfabriken verkauft.

Zellstoff besteht hauptsächlich aus Cellulose, Polyosen, dem Restlignin und den Nebenbestandteilen wie zum Beispiel den Harzen, Fetten und Proteinen. Die Anteile an Cellulose, Polyosen und Lignin im Zellstoff werden vom morphologischen Aufbau des eingesetzten Holzes oder Einjahrespflanzen sowie vom verwendeten Aufschlussverfahren stark beeinflusst. Die meist verwendeten Aufschlussverfahren sind das Kraft- („Sulfat“-) und das Sulfitverfahren, seltener wird der Sodaaufschluss angewandt. In Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren unterscheidet man zwischen Sulfit-, Sulfat- und Natronzellstoff.

In der deutschen Papierindustrie wurden im Jahr 2006 ca. 5,05 Mio. Tonnen Zellstoff verbraucht, davon 782.000 Tonnen Sulfitzellstoff und 4,25 Mio. Tonnen Sulfatzellstoff.²

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Langfaserzellstoff aus 80 % Kiefern- und 20 % Fichtensulfatzellstoff verwendet.

Der Hauptbestandteil des Zellstoffs, die Cellulose, ist aus sehr langen, linearen Molekülketten aufgebaut, die durch Wasserstoff-Brücken fest miteinander verbunden sind. Durch den chemischen Aufschluss bzw. der Bleiche der Zellstofffasern und die damit verbundenen Reaktionen mit den Celluloseketten (Abbildung 16) bzw. Nebenbestandteilen der Fasern sind diese negativ geladen. Durch elektrostatische, van-der-Waals Kräfte und auch über H-Brückenbindungen können hier geladene Polymere adsorbieren.

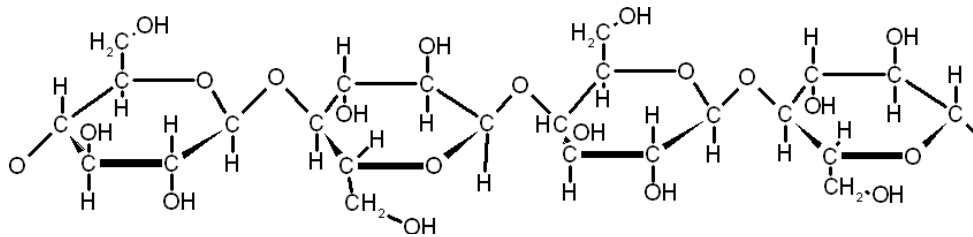


Abbildung 16: Ausschnitt einer Cellulosekette (ohne die nur sehr vereinzelt vorkommenden Fremdgruppen)

Die Adsorption von wasserlöslichen Polymeren an Zellstoff ist für einige Polymerarten schon untersucht und theoretisch beschrieben worden. Werden Polyelektrolytmoleküle in eine Zellstoffsuspension eingebracht, kollidieren sie dort mit den Fasern durch die Brownsche Molekularbewegung³⁴ oder durch den turbulenten Transport.³⁵ Nach der Adsorption der geladenen Polymeren an die Faseroberfläche ändert sich die Konformation der Moleküle auf der Oberfläche und, wenn die Polymere kleiner als die Faserporen sind, können diese in das Innere der Faser penetrieren. Der Adsorptionsprozess verläuft sehr schnell³⁶, während die Rekonformation und die Penetration einige Tage dauern können.³⁷ Die Polyelektrolytadsorption an Zellstoffoberflächen ist von den Eigenschaften des geladenen Polymeren wie dem Molekulargewicht, der Ladungsdichte, der Steifheit und der Morphologie, sowie von den Eigenschaften der Fasern wie zum Beispiel der Porenstruktur, der verfügbaren Oberfläche und der Oberflächenladungsdichte abhängig.³⁸ Die Faseroberfläche kann in vier Bereiche, die externe äußere Oberfläche, die innere Oberfläche (Lumen), die Mikro- und Makroporenoberfläche in der Faserwand, eingeteilt werden.³⁹ Bei chemisch delignifizierten Fasern beträgt die Mikroporengröße ca. 4 nm, was insgesamt einer Oberfläche von 100-300 m²/g entspricht. Die Makroporen haben eine Größe von ca. 75 nm und bieten insgesamt eine Oberfläche von 10-15 m²/g. Die externe und die Lumenoberfläche betragen jeweils ca. 0,5 m²/g. Die Oberflächenladungsdichte von Holzfasern kann von 100 µeq/g bis 300 µeq/g variieren.⁴⁰ Die Bestimmung der Mikro-, Meso- und Makroporen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

In früheren Untersuchungen wurden schon Polymere auf ihre Adsorptionsneigung an Zellstofffasern hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass

Polyethylenimin bei allen pH-Werten, die bei der Papierherstellung benutzt werden, positiv geladen ist und auf Grund dessen eine elektrostatische Affinität zu negativ geladenen Fasern hat. Aus früheren Untersuchungen von Akari⁴¹ und Pfau⁴² ist bekannt, dass adsorbierte Polyethylenimine ihre in Lösung vorliegende äußere Gestalt auch an der Substratoberfläche im Wesentlichen beibehalten und die Adsorption als Partikeladsorption an Fasern betrachtet werden kann. Die Adsorptionsisotherme nach Langmuir beschreibt das Ergebnis dieses Adsorptionsmechanismus ausreichend. Die Beschreibung der Adsorption von kommerziellen Polyethylenimininen an Faser-oberflächen erweist sich als etwas komplizierter, da die meisten großtechnisch hergestellten Papieradditive eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Ein großer Anteil an Polymeren mit kleinem Molekulargewicht kann in die Poren der Faserwand penetrieren. Die Faserwand kann mit einem klebrigen Sieb verglichen werden. Polyethylenimin-Moleküle können alle an dem Sieb kleben bleiben. Diejenigen, die ein sehr kleines Molekulargewicht haben, können durch die Sieblöcher hindurchdiffundieren, andere, die eine große Molmasse haben, können die Sieblöcher verstopfen. Die Poren sind weder rund noch eckig, sie sind mehr schlitzförmig, als wären sie Öffnungen zwischen benachbarten Makrofibrillen. Das Modell des „klebenden Siebs“ ist in folgender Abbildung dargestellt.

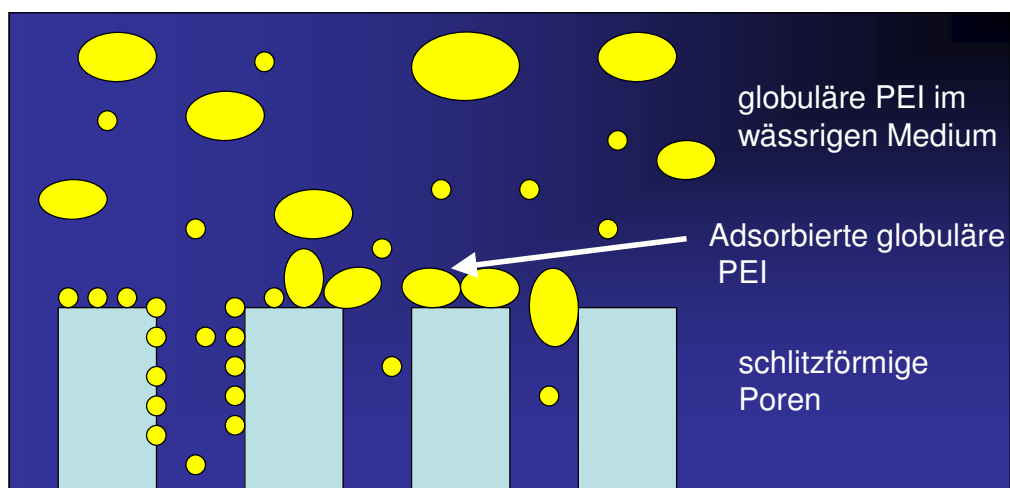


Abbildung 17: Fasermmodell eines klebenden Siebs. Die Größenverteilung des Polyethylenimins ist in Form der unterschiedlich großen Ellipsoide dargestellt

Aline und van de Ven³⁹ schätzen die Schlitzweite der Poren von chemisch delignifizierten Fasern auf ca. 25 nm, welches als kritischer Radius d_{krit} bezeichnet wird. Um die Poren zu blockieren, sollen die Polyethylenimin-Knäuel einen Durchmesser von mindestens 80 nm aufweisen. Diese PEI-Knäuel würden dann nur durch die äußere Oberfläche der Faser und von der Lumenoberfläche adsorbiert werden, falls die Faser äußere Löcher aufweist, durch die die PEI-Moleküle ins Lumen eindringen könnten.

Durch die Erhöhung der Leitfähigkeit der Polymerlösung wird die Ladungsdichte der kationisch modifizierten PEI-Moleküle durch die zugegebenen Ionen abgeschirmt und das Polyethylenimin kann auch (eventuell zeitverzögert) wieder desorbiert werden. Langkettige PEI ($M_m > 10^6$ g/mol) desorbieren in der Zeitspanne von Tagen und kurzkettige PEI ($M_m = 8 \times 10^3$ g/mol) desorbieren schon nach einigen Stunden. Je höher die Leitfähigkeit des Adsorptionsmediums ist, desto stärker liegt das Gleichgewicht auf Seiten des Desorptionsvorganges. Bei Salzkonzentrationen über 0,1 M ist die Adsorption vollständig reversibel. Aline und van de Ven³⁹ zeigten, wenn der Polymerknäueldurchmesser $d < d_{\text{krit}}$ ist, dass die maximale Adsorptionskapazität $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ mit dem Molekulargewicht steigt. Beim pH-Wert von 10 wurde folgender Zusammenhang gefunden:

$$m_{\text{ads}}^{\text{max}} \sim d^{\frac{2}{3}} \sim M^{0.26} \quad \text{Gleichung 3}$$

Generell kann man m_{max} ausdrücken als

$$m_{\text{ads}}^{\text{max}} = k \frac{m_p}{\pi a^2} \quad \text{Gleichung 4}$$

Wobei m_p die Masse eines einzigen Moleküls, a dessen kugeläquivalenter Radius bedeutet und πa^2 die durch das Polymer eingenommene Fläche darstellt. Es gilt $a \sim M^{0.5}$ für Polymere, die als idealer Knäuel adsorbieren. Somit hängt $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ vom Molekulargewicht des Polymeren ab. Für verzweigte

Moleküle, die nach dem Adsorptionsvorgang ihre äußere Form beibehalten, gelten als Richtwerte $m_{\text{ads}}^{\text{max}} \sim M^{0.22}$ und $a \sim M^{0.39}$. Der Parameter k in Gleichung 4 hängt von der Teilchenpackungsart ab. Für eine zufällige Verteilung auf der Oberfläche ist $k = 0,55$ und für eine hexagonal dichteste Packung ist $k = 0,9$. Die Masse m_p ist proportional zur Molmasse M .

Die Adsorption von kationischem Polyacrylamid unterscheidet sich sehr von der des Polyethylenimins, da es sich bei letzterem um ein lineares und bei dem anderen um ein vernetztes Makromolekül handelt. Die c-PAMs können im Allgemeinen die Mikro- als auch die Makroporen passieren und dort Oberflächen belegen. So resultieren hohe Adsorptionskapazitäten, bis zu 50 mg/g, für die Adsorption an Cellulosefasern. Die treibende Kraft, die das c-PAM zum Eintreten in die Mikroporen bewegt, ist zunächst der Entropiegewinn, also die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten in der Pore. Die Mikroporen beinhalten eine große Menge an Elektrolyten, die an die Pore gebunden sind. Durch die Adsorption des c-PAMs werden diese an das umgebende Medium abgegeben. Somit wird die freie Energie des Systems vermindert, indem die elektrostatische Abstoßung der Kationen verringert und die Entropie der Ionen vergrößert wird. Das Modell des klebrigen Siebs kann man auch auf die Adsorption von c-PAM auf Fasern beziehen, wenn die Löcher des Siebs die Mikroporen darstellen. Dazu muss sich das Polymer beim Adsorptionsvorgang zumindest teilweise entknäueln und die Löcher passieren. Daraus lässt sich schließen, dass die maximale Adsorptionskapazität erreicht wird, wenn c-PAM in die Mikroporen eindringen kann. c-PAM neutralisiert dann in den Mikroporen die Ladungen der Faser. Die Anlagerung der Polymeren erfolgt dann im günstigsten Fall stöchiometrisch, bis alle Ladungen von c-PAM und Fasern ausgeglichen sind. Der stöchiometrische Zusammenhang der Adsorption wurde durch mehrere Autoren bestätigt.⁴³

Zusammenfassend wurde für die Adsorption an Fasern festgestellt, dass einige Polyelektrolyte nur an die äußere Oberfläche adsorbieren und andere zusätzlich noch an der Oberfläche der Makroporen adsorbiert werden.^{44, 45}. Einige Polymere werden auch an der Oberfläche der Mikroporen adsorbiert. Ungeladene und sehr hochmolekulare Polymere, wie das Polyethylenoxid,

PEI und anionische Polymere, adsorbieren fast nur an der äußeren Oberfläche. Für diese Polymere wirkt nur eine sehr geringe treibende Kraft, um in die Poren der Fasern einzudringen. Die zusätzliche Adsorption in die Makroporen erreichen globuläre Makromoleküle mit kleinem Molekulargewicht ($d \leq 25$ nm) und hochgeladene gestreckte Polyelektrolyte wie z. B. das Poly-DADMAC. Die Adsorption an die Mikroporenoberfläche erfolgt durch lineare Polymere mit kleiner Ladungsdichte und mittlerer Molmasse. Die Adsorption in die Mikroporen lässt sich dann in der Überstandslösung mit Hilfe der Polyelektrolyttitration bestimmen.

2.5 Adsorption an Füllstoffe

Die Füllstoffe⁴⁶ bilden die größte Gruppe der bei der Papierherstellung eingesetzten Hilfsstoffe. Bei Füllstoffen handelt es sich fast ausschließlich um anorganische Stoffe mineralischer oder chemisch gefällter Herkunft. Sie verbessern einige Papiereigenschaften, die bei alleiniger Nutzung von Faserstoff nicht in ausreichendem Maße erfüllt werden. Dazu gehören Glanz, Glätte, Opazität, Weißgrad und Bedruckbarkeit. Allerdings verschlechtern sich auch mit zunehmenden Einsatzmengen bestimmte Papiereigenschaften wie Festigkeit, Biegesteifigkeit und spezifisches Volumen. Außerdem werden die Staubneigung und die Abrasion negativ beeinflusst. Füllstoffe können sowohl direkt in die Papiermasse zugegeben oder in einer dickflüssigen Streichfarbe auf die Oberfläche des Papierblattes gestrichen werden.

Die in der Papierindustrie am häufigsten verwendeten Füllstoffe sind Kaolin ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) und, mit starkem Mengenzuwachs, da es besonders preiswert ist, Calciumcarbonat (CaCO_3).

Man unterscheidet zwischen natürlichem Calciumcarbonat (ground calcium carbonate GCC) und gefälltem Calciumcarbonat (precipitated calcium carbonate PCC). Während das GCC eine rhomboedrische Kristallmodifikation aufweist, kann bei PCC, welches durch Einleiten von Kohlendioxid in eine Calciumhydroxidlösung hergestellt wird, sowohl die Morphologie als auch die Korngröße variiert werden. In der Papierindustrie haben sich hier ebenfalls die rhomboedrischen (skalenoedrischen) als auch die orthorombischen

Kristallformen (lang gestreckte Stäbchen von Aragonit) als besonders geeignet erwiesen (Abbildung 18).

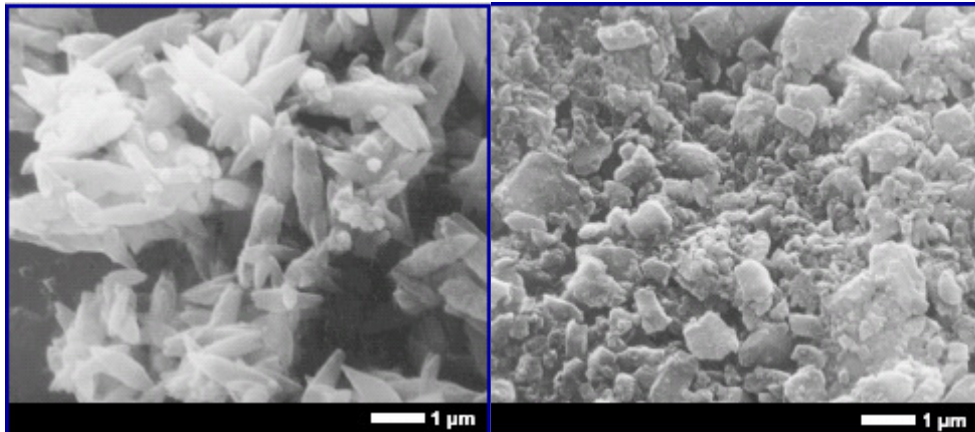


Abbildung 18: REM-Aufnahme von gefälltem (links) und natürlich abgebautem (rechts) Calciumcarbonat

Die Calcit-Kristallstruktur lässt sich vom Natriumchlorid-Typ ableiten. Die Ca^{2+} -Ionen und CO_3^{2-} -Ionen besetzen alternierend die Ecken eines Würfels. Die CO_3^{2-} -Ionen sind senkrecht zu einer Raumdiagonalen ausgerichtet.⁴⁷ Diese Raumdiagonale ist im Vergleich zu den anderen gestaucht, da in dieser Richtung die CO_3^{2-} -Gruppen weniger Platz benötigen. Alle Carbonatgruppen sind parallel zueinander orientiert. Jedes Ca-Ion ist von sechs Carbonationen in Form eines Oktaeders umgeben.

Calciumcarbonat gewinnt als Füllstoff immer mehr Bedeutung, da es das kostengünstigste Weißpigment ist und unter den gebräuchlichsten Füllstoffen, außer dem teuren Titandioxid, die höchste Weiße besitzt.

Adsorptionsuntersuchungen an Calciumcarbonat gestalten sich schwierig, da es in wässrigen Medien mit unterschiedlichen Salzgehalten und in unterschiedlichen Einsatzmengen unterschiedlich geladen erscheint und unterschiedliche Zetapotenziale in Suspension aufweist (Abbildung 19). Dieses Verhalten zeigt nur das Calciumcarbonat und nicht die anderen untersuchten Papierrohstoffe.

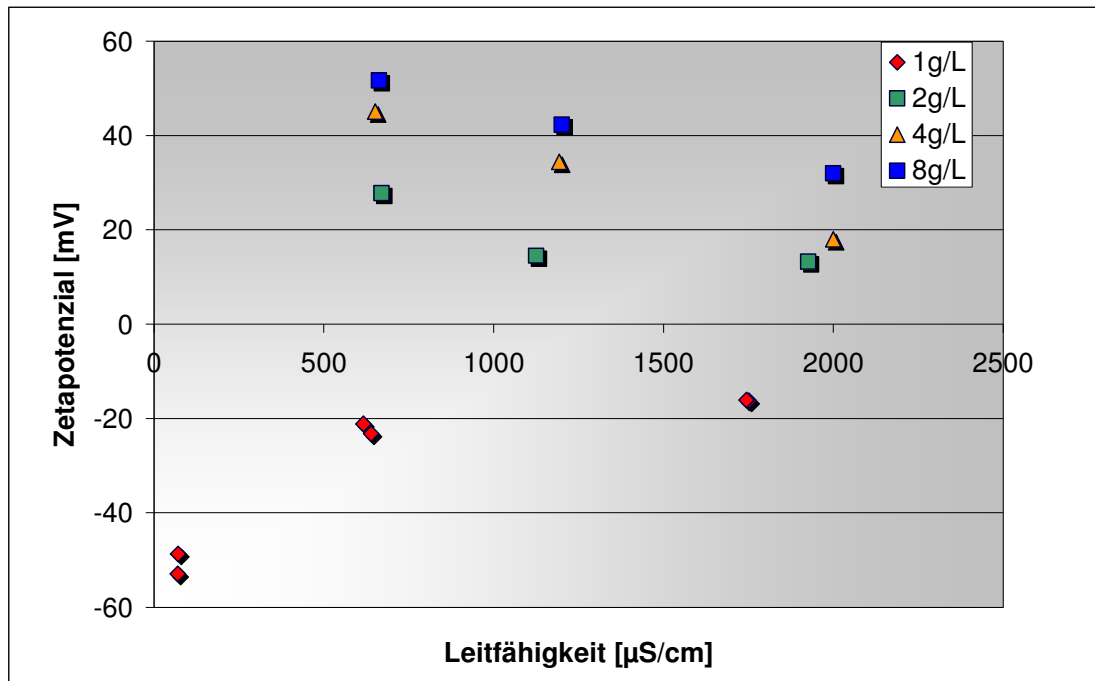


Abbildung 19: Eigene Messergebnisse zur Abhängigkeit des Zetapotenzials von der suspendierten CaCO_3 -Menge und der Leitfähigkeit der Suspension. Die Leitfähigkeit wurde mit Natriumchlorid eingestellt

Wegen der noch unzureichenden Untersuchungen mit Calciumcarbonat als Füllstoff in Verbindung mit Polyelektrolyten wurde die Adsorption von unterschiedlich geladenen Polymeren an Calciumcarbonat untersucht.

Der zweithäufigste eingesetzte Füllstoff, das Kaolin, wird für viele industrielle Zwecke verwendet. Etwa 20 % des abgebauten Kaolins wird in der Keramikindustrie und mehr als 50 % des Kaolins werden als Füllstoff bei der Papierproduktion verbraucht. Weitere 20 % werden als Füllstoffe zu Gummi, Farben, Lacken und Kunststoffen zugesetzt. Kaoline werden als Trägermaterialien für Fungizide und Insektizide und zu Verbesserung der Fließeigenschaften fester Stoffe eingesetzt. Eine weitere Anwendung findet Kaolin in Cordieritmassen, die aus einer Mischung von Kaolin, Talkum, Aluminium- und Siliziumdioxid bestehen. Gebrannt dienen diese als Katalysatorträger für die Abgaskatalysatoren in Autos. Kalziniertes und sauer aktiviertes Kaolin war der erste erfolgreiche Katalysator zur Krackung von Erdöl. Die Wechselwirkungen zwischen Kaolin und Polymeren sind in vielen technischen Gebieten wie zum Beispiel in der Bodenstabilisierung, der Wasseraufbereitung und der Kontrolle der Fließeigenschaften des Erdöls bei

der Rückgewinnung von großer Bedeutung.⁴⁸

Strukturell gehört das Kaolin $\{\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]\}^{49}$ zur Klasse der Zweischichtminerale oder auch 1:1-Schichtsilikaten. Es handelt sich hierbei um ein dioktaedrisches Schichtsilikat, bei dem nur zwei der drei Oktaederlücken für den Ladungsausgleich mit Al^{3+} besetzt sind (Abbildung 20).⁵⁰

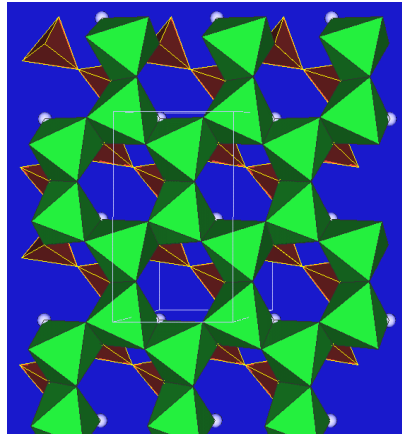


Abbildung 20: Kristallstruktur des Kaolins

Kaolinitkristalle sind meist dünne sechseckige biegsame Plättchen von 0,2 – 1 μm Durchmesser und wenigen Hundertstel μm Dicke (Abbildung 21).

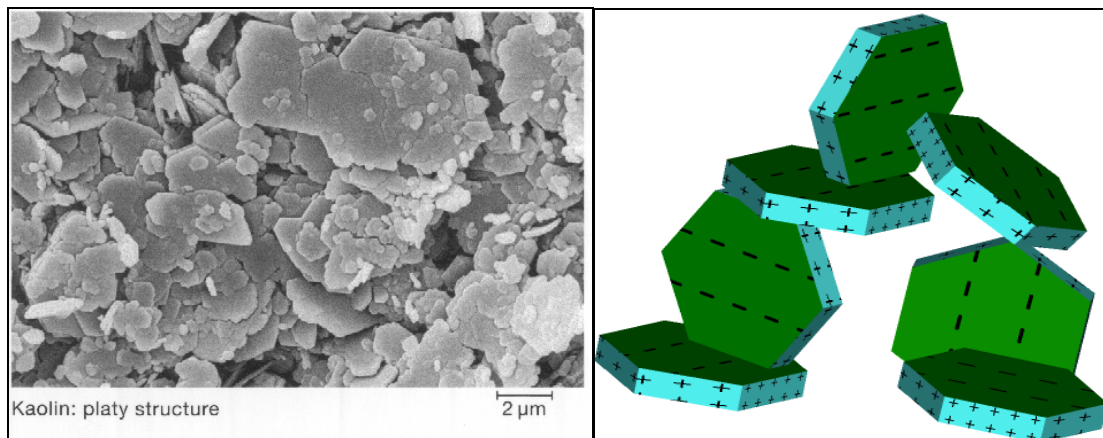


Abbildung 21: REM-Aufnahme von plättchenförmigem Kaolin (links) und die Kartenhausstruktur des geflockten Kaolins (rechts)³³

Kaolinite tragen auf ihren Kanten aufgrund der in Äquivalenz vorliegenden Aluminiumionen vorwiegend eine positive Ladung, während sie auf den Flächen negativ geladen sind. In Suspension entstehen Kaolinflocken, die eine kartenhausähnliche Struktur aufweisen (Abbildung 21).

Bei der Herstellung von Füllstoffen kommt es häufiger zu Schmutzrückständen, die unter Berücksichtigung ökologischer und ökonomischer Forderungen entfernt werden müssen. Viele dieser Herstellungsrückstände beinhalten Kaolin, das wegen seiner kleinen Partikelgröße, Partikelform und Oberflächenladung nur schwer zu flocken und abzutrennen ist. Deshalb müssen Flockungshilfsmittel, wie geladene Polymere, eingesetzt werden, die die Flockung der sich in Suspension befindlichen Partikel herbeiführen. Das bedeutendste Flockungshilfsmittel ist das Polyacrylamid, das sich je nach Anwendungshintergrund maßschneidern lässt. Es wird kommerziell mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Ladungsdichten angeboten.

Um eine optimale Flockungseffizienz erzielen zu können, ist es wichtig, die Wechselwirkung zwischen den Mineralien und dem Flockungshilfsmittel zu verstehen. Es wurden schon viele Studien durchgeführt, bei denen die Wechselwirkungen zwischen anionischem Polyacrylamid und Kaolinit untersucht wurden.^{51,52,53,54,55,56,57} In den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Adsorption bevorzugt an den Kanten des Kaolinites stattfand. Die Polymerabdeckung der Partikeloberfläche ist bei der Flockung generell klein und liegt im Bereich von 0,05-0,5 mg/g Polymer zu Füllstoff, währenddessen die maximale Polymeradsorption bei 1 mg/g liegt.

Durch elektrostatische Wechselwirkungen adsorbieren kationische Polymere zwischen den Kaolin-Agglomeratschichten oder an den Oberflächen von Kaolinen. An den positiven Kanten der Tonmineralien können anionische Polymere gebunden werden.

Als Beispiel werden anionische Polyacrylamide über die Carboxyl-Gruppen als zweizählige Liganden an die Aluminiumionen der Oktaederschicht gebunden (Abbildung 22). Je mehr Acrylatmonomere in das Copolymere eingebaut sind, desto größer ist die adsorbierte Polymermenge am Kaolin.

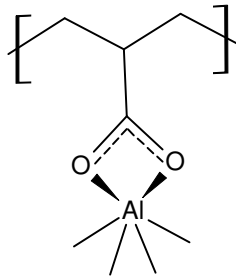


Abbildung 22: Komplexierung des Aluminium-Ions durch die Carboxylateinheit des Polyacrylamid-Copolymeren

Während der Polymeradsorption steht immer weniger freie Oberfläche zur Verfügung, was dann eine weitere Adsorption inhibiert.⁵⁸ Um den Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Adsorptionskinetik zu verstehen, muss man alle Wechselwirkungen des Gesamtprozesses berücksichtigen. Während des Dispergierschritts wird der Kaolin-Elektrolyt induziert aggregiert und es stellt sich eine bestimmte Aggregatgröße ein.⁵⁹ Die erreichte Aggregatgröße wird mit der Gleichgewichtseinstellung korrespondieren, bei der ein Gleichgewicht zwischen Aggregatwachstum und –bruch erreicht wird. Die Aggregatbildung ist außerdem vom pH-Wert, von der Leitfähigkeit und von der in der Suspension herrschenden Scherrate abhängig.⁶⁰ Bei niedrigen pH-Werten wie zum Beispiel 4.5 bilden die Kaolinpartikel eine einem Kartenhaus ähnliche Struktur in der Suspension aus. Diese resultiert durch die elektrostatische Anziehung der negativen Basaloberfläche und der positiv geladenen Kantenoberfläche (Abbildung 23).

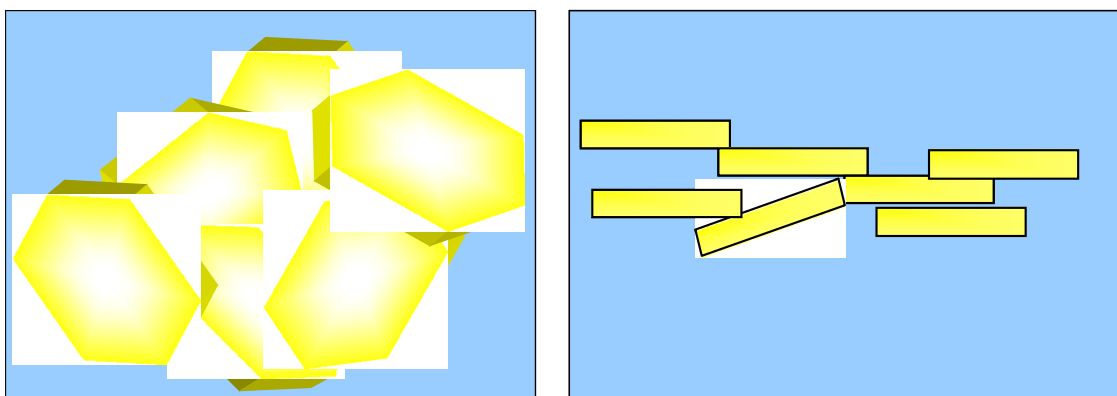


Abbildung 23: links: Kartenhausmodell bei pH 4.5 und rechts: Bändermodell bei pH 8.5

Bei hohen pH-Werten bei ca. 8.5 sind sowohl die Basal- als auch die Kantenoberflächen negativ geladen und es bildet sich ein bänderartiges

Aggregat aus. Das Bändermodell wurde eigentlich für Bentonit-Verbände postuliert⁶¹ aber die gleiche Struktur wurde auch beim Kaolin durch SEM Untersuchungen nachgewiesen.⁶²

Die spezifische Adsorptionskapazität ist an den Seitenflächen viel größer als an den Basaloberflächen des Kaolins. Untersuchungen von Nabzar und Pfefferkorn⁶³ ergaben, dass die neutralen Polyacrylamide über ihre Amidgruppen durch Wasserstoffbrücken an die Aluminol-Gruppen der Seitenoberflächen gebunden werden. Es resultierten Adsorptionskapazitäten von 3500 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Deutlich kleiner fallen die Adsorptionskapazitäten an den Basaloberflächen aus. Dort wurden nur 500 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ adsorbiert. Dieses Kapazitätsverhältnis von Lateral- zu Basalfläche wurde auch für die Mineralien Siliciumdioxid, Titandioxid und Calciumcarbonat gefunden. Aus dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass die Adsorption an diesen Oberflächen überwiegend durch unspezifische van der Waals Anziehungskräfte oder durch entropische Effekte gesteuert wird.

2.6 Papierherstellungsprozess

Die Papiermaschinenteile (Abbildung 24) bestehen größten Teils aus Stahl, der ständig mit der Papiersuspension in Kontakt steht. Beim Papierherstellungsprozess handelt es sich im Wesentlichen um einen Filtrationsprozess, bei dem die festen Bestandteile der Papiersuspension von der flüssigen Phase abgetrennt werden. Die Papiersuspension, die in einem ersten Schritt hergestellt werden muss, besteht aus ca. 99 % Wasser und ca. 1 % Feststoff (Faserstoff und Füllstoffe).



Abbildung 24: Papiermaschine der Papierfabrik Palm GmbH & Co. KG

Diese wird in einem Stoffverteiler gemischt und auf das Papiermaschinensieb über einen Stoffauflauf aufgebracht (Abbildung 25). Das Papiermaschinensieb ist der einzige Teil der Papiermaschine, welcher aus Kunststoff (überwiegend Nylon) und nicht aus Stahl besteht.

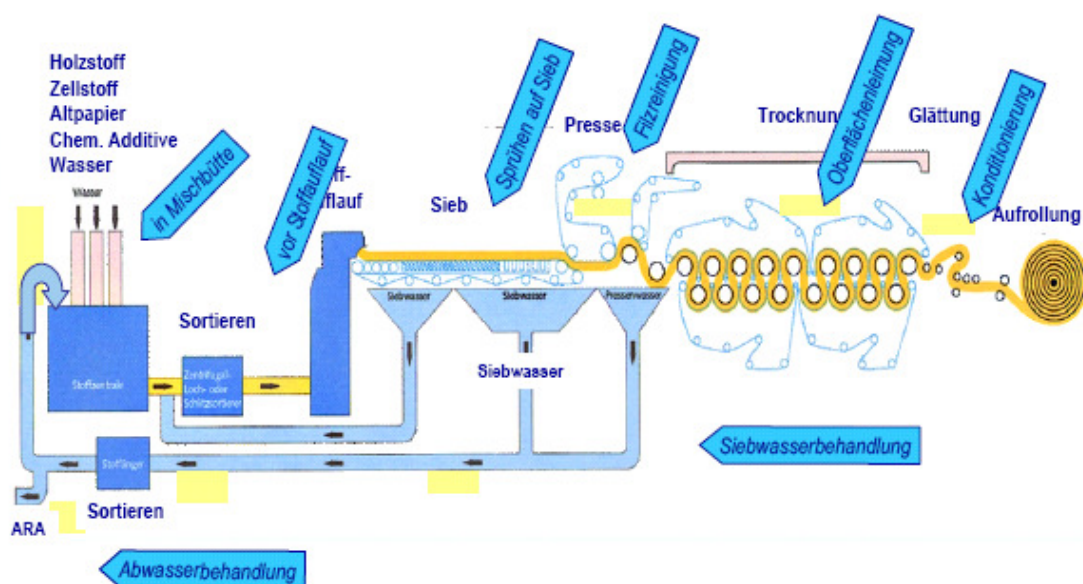


Abbildung 25: Schema einer Papiermaschine und des Herstellungsprozesses. Die blauen Pfeile zeigen die Dosierstellen für die Prozesschemikalien

Kleinere Partikel der festen Phase in der Papiersuspension müssen über chemische oder physikalische Wechselwirkungen mit den Fasern im Faservlies zurückgehalten (reteniert) werden, da ihre Teilchengröße kleiner ist

als die Größe der Öffnungen des Papiermaschinensiebs und des Faservlieses (Abbildung 26).

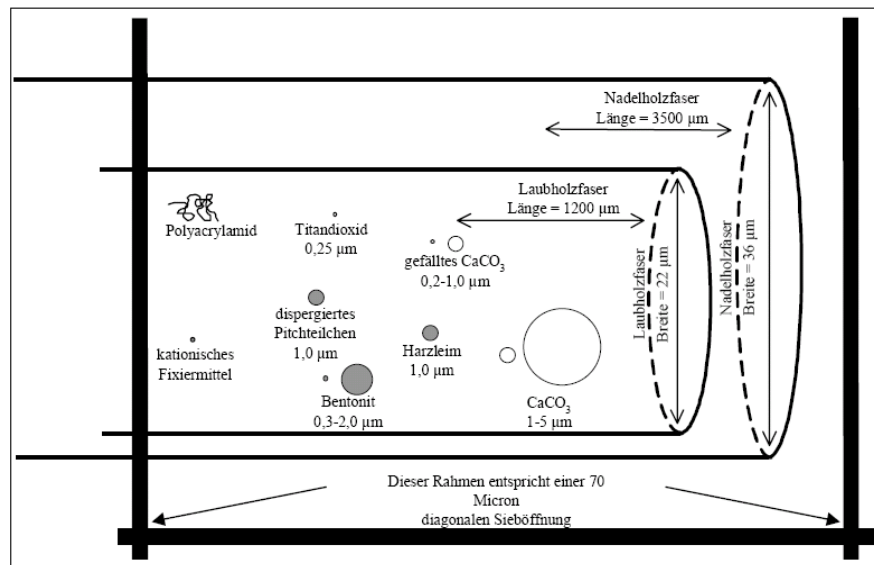


Abbildung 26: Größenvergleich der bei der Papierproduktion verwendeten Rohstoffe⁶⁴

Um die kleineren festen Bestandteile der Stoffsuspension wie z.B. Faserfragmente und kleinere Füllstoffpartikel an der Faser fixieren zu können, werden so genannte Retentionsmittel zugegeben, weil sie das Zurückhalten der kleineren Bestandteile durch das Faservlies verbessern. Gleichzeitig erfolgt durch die Retentionsmittelzugabe eine Belastungsverringerung des Kreislauf- und des Abwassers, da die Füll- und Schwebstoffe aus dem Kreislauf ausgetragen werden. Durch den Zusatz von Retentionsmitteln wird die Stoffsuspension geflockt und somit auch die Entwässerbarkeit des anschließend auf dem Papiermaschinensieb gebildeten Papiervlieses erhöht. Auf dem Papiermaschinensieb werden ca. 50 %, in der Pressenpartie weitere 25 % und anschließend in der Trockenpartie der Papiermaschine durch Wärmezufuhr weitere 20-25 % des Wasseranteils des Papiervlieses entfernt.⁶⁵ Nach der Trocknung wird das Papier auf einen Tambour aufgerollt und in einem Papierlager für den Kunden bereitgestellt.

Die meisten Stoffe, die Verschmutzungen und Ablagerungen bilden können, werden mit dem Papier aus der Maschine ausgetragen. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen werden heutzutage die Wasserkreisläufe mehr und mehr geschlossen, so dass gelöste Stoffe, wie die Papieradditive, die bei

hohen Salzgehalten aus der Lösung ausfallen können, als auch Fein- und Faserstoffe an den Stahloberfläche sich ablagern und dort die unerwünschten Verschmutzungen verursachen und das Biofilmwachstum fördern.

Die Maschinenoberflächen werden beim Papierherstellungsprozess stark beansprucht. Sie müssen korrosionsbeständig sein, weil sich im Stoffkreislauf immer mehr gelöste Stoffe, wie Salze und organisches Material, ansammeln, die die Oberfläche oxidieren und zur Rostbildung führen können. Deshalb werden korrosionsbeständige Stähle bei der Papiermaschinenherstellung verarbeitet, die den Anforderungen standhalten. Überwiegend werden die austenitischen Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle mit folgenden Zusammensetzungen verwendet:

Tabelle 1: Stahlsorten einer Papiermaschine und deren chemische Zusammensetzung⁶⁶

Werkstoff-name	Chemische Zusammensetzung [%]							
Stahl	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Sonstige
1.4404	63-68	0,03	1	2	16,5-18,5	2-2,5	10-13	N<0,11
1.4571	63-68	0,08	1	2	16,5-18,5	2-2,25	10,5-13,5	Ti<0,7

Die eigentlichen Maschinenoberflächen (Stahlbleche) konnten für die Adsorptionsuntersuchungen der Polyelektrolytadsorption nicht verwendet werden, weil sie eine sehr kleine spezifische Oberfläche im Vergleich zu Faser- und Füllstoffen besitzen und deshalb die adsorbierten Polymermengen an den realen Stahloberflächen nicht detektiert werden können. Deshalb musste eine spezielle Stahloberfläche, die direkt auf dem Sensor einer Schwingquarzwaage aufgebracht war, verwendet werden. Diese Stahloberfläche war der in einer Papiermaschine sehr ähnlich und wird schon kommerziell für die Biofilmdetektion in Lösungen verwendet.

2.7 Biofilmbildung

Biofilme sind mikrobielle Belege, die sich auf Grenzflächen bilden. Mikroorganismen können an der Phasengrenze fest/flüssig extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) produzieren, in die sie sich dann einbetten, um sich zu vermehren und Kolonien auszubilden.⁶⁷ In diesen Bioschleimen, die auch als Nahrungsquelle für die Bakterien fungieren, können Wasser und Stoffe, die für die Stoffwechselvorgänge der Mikroorganismen nötig sind, aus dem umgebenden flüssigen Medium eingebettet werden. Die EPS bestehen im Wesentlichen aus Polysacchariden und Proteinen und bilden eine Gelphase aus.⁶⁸ Die Festigkeit und die Dichte der Schleime sind sehr von der Umgebungsströmung abhängig. Bei hoher Strömungsgeschwindigkeit der fluiden Phase sind die sich bildenden Biofilmbeläge fester, dünner und dichter als in Medien mit kleiner Strömungsgeschwindigkeit. Bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit sind die Bioschleime dicker und voluminöser und durch kurze und starke Strömungsimpulse wieder leicht abscherbar. Die Entwicklung von Biofilmen ist ein heterogener Prozess, der von der Art der Mikroorganismen, der Aufwuchsfläche, dem Medium und den Umgebungsbedingungen wie Temperatur und pH-Wert abhängig ist.

Die Biofilmbildung ist in fünf Stufen unterteilbar. In der ersten Phase, der Konditionierungsphase, wird ein Film bestehend aus den im Wasser vorhandenen organischen Substanzen, z. B. Polysaccharide, gebildet. (Abbildung 27).

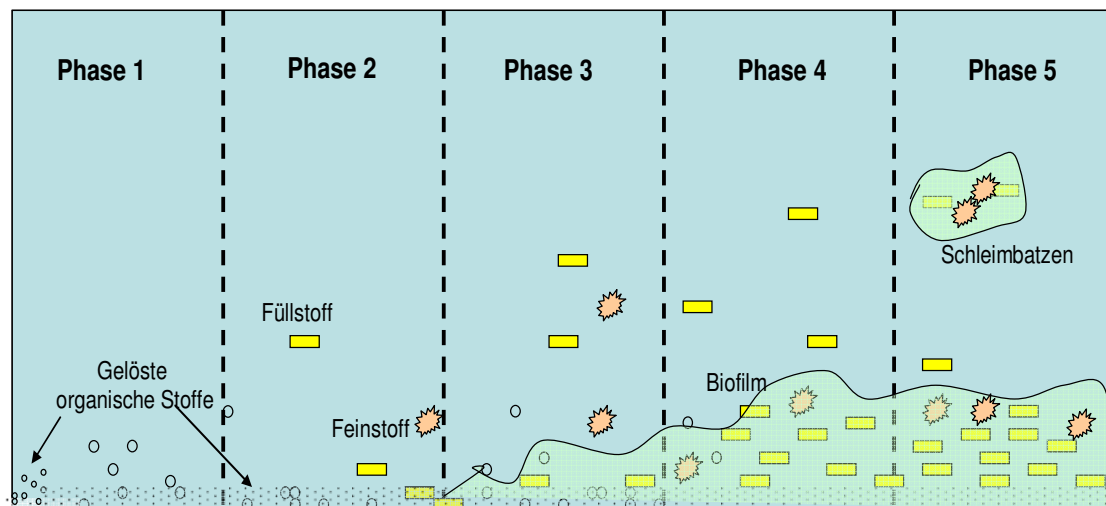


Abbildung 27: Kinetik des Biofilmaufbaus⁶⁹

In einer zweiten Stufe lagern sich die Mikroorganismen auf diesem Film an. Es handelt sich bei diesem Schritt um einen reversiblen Schritt. Durch die Bildung der EPS wird die Bindung der Mikroorganismen zur Oberfläche immer enger und die Anlagerung der Zellen wird irreversibel. Die irreversible Adsorption der Mikroorganismen ist der entscheidende Schritt zur Biofilmbildung. In der dritten Stufe sind die Zellen an die Oberfläche fest gebunden und vermehren sich dort. Sie bilden Kolonien aus, die dann vermehrt die EPS produzieren. Die vierte Stufe stellt die Wachstumsphase dar. In dieser Stufe werden in die Biofilmmatrix die im Wasser befindlichen Stoffe, wie Füll- und Feinstoffe oder Fasern, eingelagert. Harze und polymere Papieradditive werden ebenfalls mit eingelagert. Im fünften Schritt halten sich das Wachstum und die Ablösung des Biofilms die Waage. Der Ablösungsvorgang ist kein kontinuierlicher Vorgang. Er erfolgt plötzlich und stoßweise in Form von einigen Zellen oder Batzen. In Abbildung 28 sind mit Biofilm kontaminierte Papiermaschinenoberflächen gezeigt.



Abbildung 28: Bioschleime auf Papiermaschinenoberflächen⁷⁰

Bioschleime gehören zu den widerstandsfähigsten Formen des Lebens und kommen in sehr unterschiedlichen Gebieten wie z.B. der Energietechnik im Kühlwasserkreislauf von Kraftwerken, ja sogar der Ölförderung und in Desinfektionsmittelleitungen vor.^{71,72}

Unter Biofouling versteht man die unerwünschte Bildung von Biofilmen auf Oberflächen in technischen Prozessen. Sie können ihre Unterlage angreifen und zu mikrobiell beeinflusster Korrosion führen. Auf Wärmetauscherflächen können sie eine Isolierschicht bilden, in der nur ein diffusiver und kein konvektiver Wärmetransport möglich ist. Biofilme sind viskoelastisch, haben eine relativ raue Oberfläche und verursachen als Ablagerung in Rohrleitungen dort einen zusätzlichen Druckabfall beim Flüssigkeitstransport.⁶⁸ Auf Papiermaschinenoberflächen können gebildete Bioschleime bei der Papierproduktion auf das Papier geraten und anschließend ausgerissen werden. Sie können sowohl Löcher als auch Verfärbungen des Papiers hervorrufen und somit zu Ausschuss führen und dadurch die Betriebskosten erhöhen.

Speziell Biofilme aus Papiermaschinenkreisläufen weisen eine sehr komplexe

Zusammensetzung auf. Neben den mikrobiologischen Bestandteilen findet man immer Fasern, Füllstoffe, klebrige Bestandteile (Stickies) und Leim in die EPS mit eingebettet. Ein Teil dieser Arbeit ist es zu klären, ob und in welcher Menge polymere Papieradditive an Papiermaschinenoberflächen und speziell an die Stahloberflächen adsorbieren und dort eine Anlagerungsstelle für Mikroorganismen bilden.

3 Messmethoden

Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungsmethoden beschrieben, die zur Charakterisierung der verwendeten Polymeren verwendet wurden, und die Methoden, die zur Adsorptionsbestimmung und zur Charakterisierung der Füll- und Faserstoffsuspensionen herangezogen wurden.

3.1 Polyelektrolyttitration

Bei der Polyelektrolyttitration (PET) handelt es sich um ein Verfahren zur Bestimmung der Ladungsdichte von Polyelektrolyten als auch der Bestimmung der Oberflächenladungen von feindispersen Stoffen, zu denen Füll- und Faserstoffe gehören. Die Methode basiert darauf, dass einer Polymerprobe entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte mit bekannter Ladungsdichte so lange zugegeben werden, bis die Ladung der Probe, durch Simplexbildung der entgegengesetzt geladenen Polymere, vollständig neutralisiert ist.^{73, 74}

Die Ladungsbestimmung erfolgte mit einem Partikelladungsdetektor (*engl. particle charge detector*, PCD), der das Strömungspotential [mV] misst.

Bei den Titrierreagenzien handelt es sich üblicherweise um das kationische P-DADMAC (Poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) und um das anionische Natrium-Polyethylensulfonat, welche als wässrige Titer-Lösungen zugegeben werden.

Zur Bestimmung des Endpunktes einer Titration mit Polyelektrolyten verwendet man den in Abbildung 29 skizzierten Particle Charge Detector. In diesem bewegt sich ein Kolben in einem zylindrischen Probenbehälter mit konstanter Frequenz auf und ab. Im Spalt zwischen Kolben und Zylinderwand

entsteht dadurch eine Strömung, welche die kleineren Gegenionen stärker mit sich reißt als die Polyionen. So findet eine partielle Ladungstrennung statt, es fließt ein Ladungsstrom in Richtung des Flüssigkeitsstroms. Die über zwei Elektroden abgegriffene Wechselspannung wird an einem Mikrovoltmeter angezeigt. Diese Methode liefert nur Relativwerte, was aber für die Bestimmung des Titrationsendpunkts ausreicht, bei dem das Strömungspotential den Wert Null erreicht.

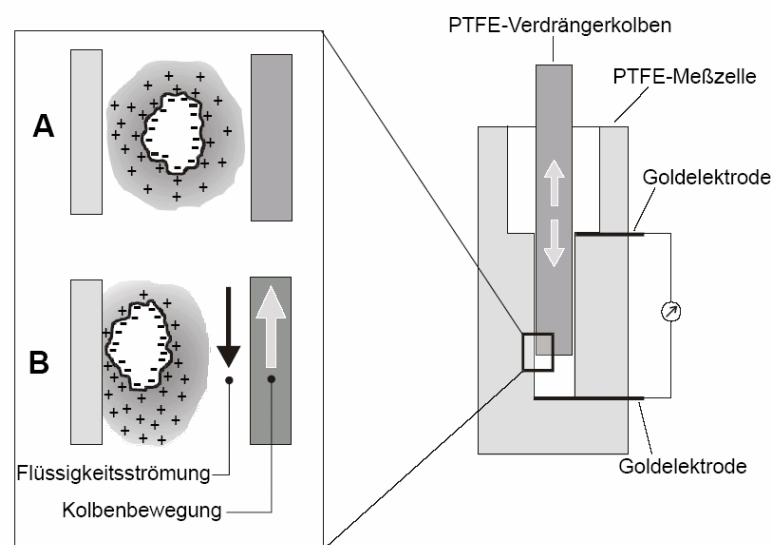


Abbildung 29: Messprinzip und Schemazeichnung des Partikelladungsdetektors (particle charge detector, PCD) zur Bestimmung der Ladungsdichte von Partikelsystemen und Polyelektrolyten. (A) Kolben in Ruhe, (B) oszillierende Kolbenbewegung

3.2 Viskosimetrie

Um entscheiden zu können, ob die gelösten Polyelektrolyte als einzelne Knäuel oder als Verhängungsnetzwerk an die untersuchten Oberflächen adsorbieren, ist es notwendig zu wissen, wie die geladenen Polymeren im Lösungsmittel vor der eigentlichen Adsorptionsbestimmung vorliegen. Befinden sich in einem Lösungsmittel gelöste Polymere, so erhöhen diese die Viskosität, selbst wenn sie nur in geringer Konzentration vorliegen. Dabei hängt die Viskosität sowohl von der Größe und Form des Makromoleküls als

auch von der Art der Wechselwirkung mit dem jeweiligen Lösungsmittel ab. Die Viskosität der Lösung ist umso höher, je größer die Molmasse des gelösten Polymeren ist. Bei der Molekülform spielen sowohl die Gestalt des Polymerknäuels, also ob es sich um Kugeln, Stäbchen, etc. handelt, als auch ihre Anordnung eine Rolle. Als Folge der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel kann man im Extremfall zwischen einem undurchspülten Knäuel und einem frei durchspülten Knäuel unterscheiden.

Löst man Polymere in einem Lösungsmittel, kommt es in der Regel zur Aufweitung des Polymerknäuels, so dass sich die Viskosität der Lösung verändert.⁷⁵ Albert Einstein leitete 1906 eine Beziehung zwischen der Viskosität einer Lösung und dem Volumenanteil der gelösten Teilchen her. Allerdings betrachtete er starre unsolvatisierte Kugeln in einem Lösungsmittel. Hier soll stattdessen das hydrodynamische Volumen der Polymerteilchen betrachtet werden.

$$\eta_c = \eta_0 * \left(1 + \frac{5}{2} \phi\right) \quad \text{Gleichung 7}$$

mit:

η_c = Viskosität der Polymerlösung mit der Konzentration c

η_0 = Viskosität des reinen Lösemittels

Φ = Verhältnis des hydrodynamischen Volumens des gelösten Stoffes zum Gesamtvolumen

Mit der spezifischen Viskosität η_{spez}

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad \text{Gleichung 8}$$

ergibt sich:

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{5}{2} \phi \quad \text{Gleichung 9}$$

Die daraus abgeleitete Grenzviskositätszahl $[\eta]$ entspricht der Viskositätserhöhung durch Moleküle in extrem verdünnter Lösung und ist ein

Maß für die Molekülgröße der gelösten Polymere. Diese kann durch empirische Gleichungen für die Konzentrationsabhängigkeit (u.a. Huggins-Gleichung oder Schulz-Blaschke-Gleichung) berechnet werden.

Huggins-Gleichung:

$$\eta_{spez} = c * [\eta] + c^2 * k_H * [\eta]^2 \quad \text{Gleichung 10}$$

Schulz-Blaschke-Gleichung:

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_{spez}}{c}}{1 + k_{SB} * \eta_{spez}} \quad \text{Gleichung 11}$$

mit:

$[\eta]$ = Grenzviskositätszahl

c = Konzentration des gelösten Polymeren

k_H = Huggins-Konstante

k_{SB} = Schulz-Blaschke-Konstante

Mit der Grenzviskositätszahl kann nun durch die Staudinger-Mark-Houwink-Beziehung die Molmasse des Polymers ausgerechnet werden.

Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spez}}{c} = K_M * M^a \quad \text{Gleichung 12}$$

mit:

K_M = Konstante

M = Molmasse

a = Konstante, welche die Form des Polymerknäuels beschreibt

Die Konstanten K_M und a können bisher nicht theoretisch errechnet werden, sondern müssen durch Eichung mit Proben, die eine bekannte Molmasse

haben, ermittelt werden. Die Konstanten hängen von dem Polymer, dem Lösungsmittel und der Temperatur ab.

3.2.1 Verhängungsnetzwerke

In konzentrierten Lösungen überlappen und durchdringen sich die Molekülknäuel gegenseitig. Bei einer Scherung können die Moleküle sich nicht mehr unabhängig voneinander bewegen, sondern sie verhaken sich und bilden Knoten, sog. Verhängungsnetzwerke. Dieser Vorgang ist reversibel. Deshalb werden sie auch temporäre Verhängungsnetzwerke genannt. Mit Bildung dieser Verhängungsnetzwerke steigt die Viskosität stark an. Trägt man die Viskosität über der Konzentration in einem doppelt-logarithmischen Diagramm auf, so erkennt man einen Knick in der Kurve (Abbildung 30). An dieser Stelle tritt das Verhängungsnetzwerk zum ersten Mal auf. Diese Konzentration wird auch als kritische Konzentration bezeichnet.

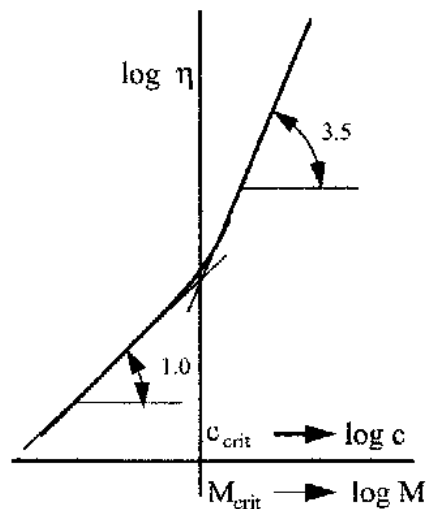


Abbildung 30: Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität

3.2.2 Viskositätsmessung

Es gibt unterschiedliche Arten, Viskositäten verdünnter Lösungen zu messen: Kapillar-, Fallkörper- und Rotationsviskosimeter.

Das verwendete Rotationsviskosimeter besteht aus einem coaxialen Zylinder in einem zylindrischen Gefäß, in dem sich die Probenflüssigkeit befindet (Abbildung 31). Dabei dreht sich die Spindel mit einer bestimmten Geschwindigkeit in der Probe. Aus dieser Drehgeschwindigkeit und der bekannten Spaltgeometrie lässt sich das mittlere Schergefälle berechnen. Die Schubspannung ergibt sich aus dem für die Rotorbewegung aufzubringenden Drehmoment.

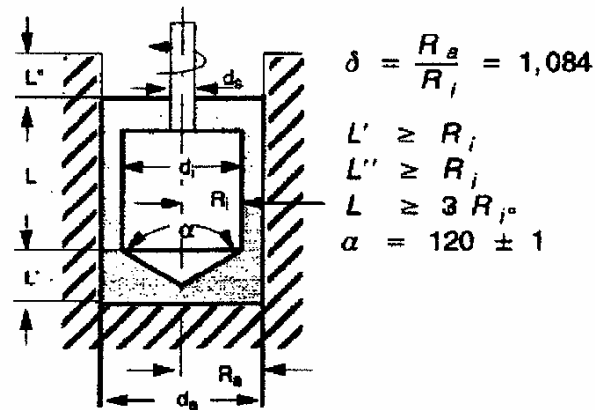


Abbildung 31: Darstellung des verwendeten Viskosimeters nach DIN 53019

Zur Errechnung der rheologischen Kenngrößen gibt es mathematische Formeln, die unabhängig von der Art des Viskosimeters sind.

$D_i = \left(\frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \right) \cdot \Omega = M \cdot \Omega$	<p>Gleichung 13: Geschwindigkeitsgefälle am Rotorradius</p>
$\tau_i = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl}$	<p>Gleichung 14: Schubspannung am Radius R_i</p>
$\tau_a = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_a^2 \cdot Cl}$	<p>Gleichung 15: Schubspannung am Radius R_a</p>
$\tau_r = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot r^2 \cdot Cl}$	<p>Gleichung 16: Schubspannung an der Radialkoordinate</p>
$\eta = \frac{M_d \cdot A}{\Omega \cdot M}$	<p>Gleichung 17: Viskosität</p>

D_i = Geschwindigkeitsgefälle am Rotorradius

δ = Radienverhältnis = 1,084 bei allen DIN-Sensoren

Ω = Winkelgeschwindigkeit [rad/s]

R_a = Radius des Außenzylinders – Messbecher [m]

R_i = Radius des Innenzylinders – Rotor [m]

M = Geschwindigkeitsgefälle – Faktor

τ_a = Schubspannung am Radius R_a

τ_i = Schubspannung am Radius R_i

τ_r = Schubspannung an der Radialkoordinate r

M_d = gemessenes Drehmoment

L = Länge des Innenzylinders

Cl = Korrekturfaktor für die Schubspannung, in dem der Endflächeneinfluss des Innenzylinders berücksichtigt wird

η = Viskosität

3.3 Messung der Polymeradsorption an Füll- und Faserstoffen

Um die adsorbierte Menge an Polymeren an Faser- und Füllstoffen zu bestimmen, wurde folgendermaßen vorgegangen. Es wurden Polymerlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt, auf 25°C temperiert und eine temperierte Faser- bzw. Füllstoffslurry innerhalb 10 Sekunden hinzugegeben. Für die Bestimmung der Kinetik der Reaktion wurden nach unterschiedlichen Zeiten mit einer Kolbenburette (Injektionspritze) eine definierte Menge an Polymerlösung entnommen, filtriert und mittels HPLC untersucht. Für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden die Proben nach zwei Stunden entnommen, für die HPLC-Untersuchung filtriert und für die TOC-Bestimmung zentrifugiert, um den Feststoff von der Flüssigphase zu trennen.

Die im Folgenden erläuterten Methoden dienen der Ermittlung der Konzentration des Polymers in der Lösung.

3.3.1 Total Organic Carbon (TOC)

Durch die TOC-Analyse lässt sich der Kohlenstoffgehalt und somit bei reinen Polymerlösungen der Polymergehalt einer Probe bestimmen. Hierbei wird die zu analysierende Probe im Sauerstoffstrom bei 1050°C verbrannt. Das entstehende Kohlendioxid wird in eine Küvette geleitet und IR-spektroskopisch vermessen. Die so erhaltene Bandenintensität (Peakfläche) ist proportional der CO₂- und somit der Polymer-Menge der Probe.

3.3.2 Size Exclusion Chromatography (SEC)⁷⁶

Zum Vergleich der erhaltenen TOC-Ergebnisse wird die SEC zur Bestimmung der Polymerkonzentration in der untersuchten Lösung vor und nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts verwendet.

Normalerweise wird mit Hilfe der SEC die Molmassenverteilung einer löslichen Polymerprobe ermittelt. Die Trennung in verschiedene Größenfraktionen erfolgt durch eine Trennsäule, die mit einem Gel befüllt ist, das in Wasser oder sonstigen verwendeten Lösungsmitteln nicht aufquillt. Strömt nun die Lösung durch diese Chromatographie-Säule, können kleine PolymerKnäuel tief in die Porenstruktur des Gels eindringen. Große Moleküle haben dagegen nur die Möglichkeit, in die großen Poren einzudringen oder mit dem Lösungsmittel mitgenommen zu werden und passieren so die Säule schneller als kleine Moleküle, die länger in den Poren zurückgehalten werden.

Als Ergebnis erhält man ein Elugramm, dessen gesamte Peakfläche der injizierten Polymermenge und somit der Polymerkonzentration in einer Lösung entspricht. Da eine Polymerprobe vor und nach dem Adsorptionsexperiment aus der Lösung entnommen wird, lässt sich mit dieser Methode aus Änderung der Peakform auch bestimmen, welcher Anteil des Polymeren bevorzugt adsorbiert ist.

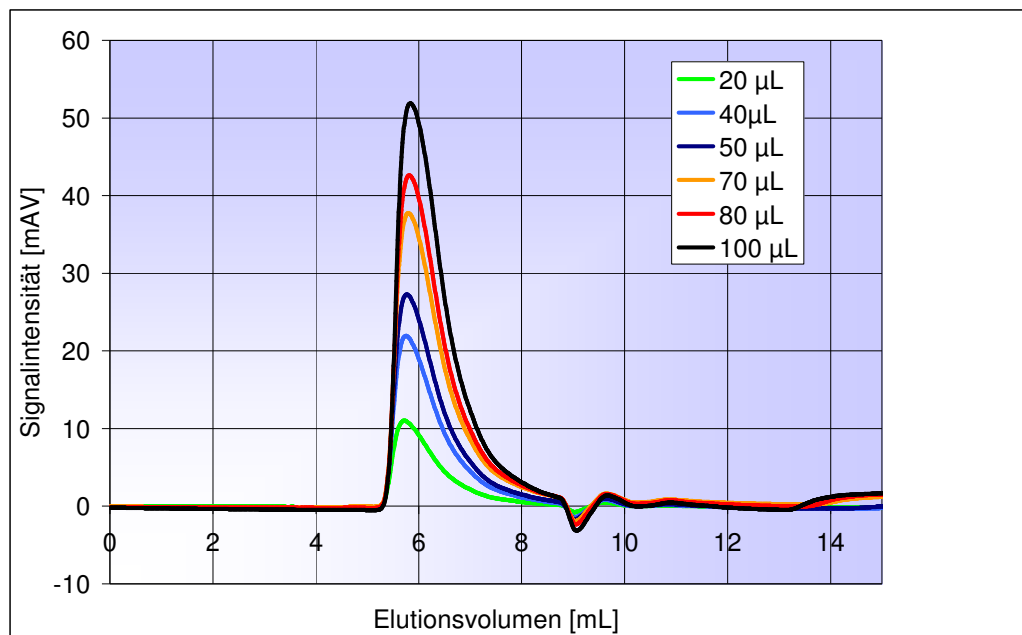


Abbildung 32: Elugramm von kationischem Polyacrylamid (LD: +1,1 mmol/g, MW: 2 Mio. g/mol). Gezeigt ist die Überlagerung der Elugramme mit verschiedenen großen Peakflächen, die proportional der injizierten Polymermenge sind

3.3.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie diente bei dieser Arbeit zur Bestimmung der Stärkekonzentration der untersuchten Polymerproben. Die Stärkelösungen werden mit Kaliumtrijodid blau angefärbt. Hierbei dringen die Trijodid-Moleküle in die Stärkehelix ein und bilden einen Charge-Transfer-Komplex (Abbildung 33), der Licht mit einer Wellenlänge von 578 nm absorbiert.

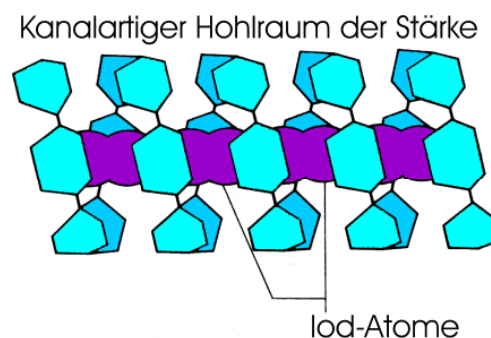


Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Jod-Stärke Komplexes⁷⁷

Bei dieser Wellenlänge wird die Absorption bestimmt, die nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gleichung 18) direkt proportional zur Stärkekonzentration

in der durchleuchteten Probe ist.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Gleichung 18

Hierbei ist A die Absorbanz, ε der molare Absorptionskoeffizient und d die Schichtdicke der Küvette.

3.3.4 Zetapotenzial-Messungen⁷⁸

Zur Beurteilung der Wirkung von geladenen Festkörperoberflächen, die mit einer wässrigen Lösung in Kontakt stehen, ist es notwendig, sich mit dem räumlichen Ladungsaufbau an den Grenzflächen zu befassen. Beim Kontakt von zwei oder mehreren miteinander nicht mischbaren Phasen bilden sich eine oder mehrere Phasengrenzen heraus. Jede Phase besitzt ein eigenes chemisches (μ) und elektrochemisches Potential (μ_e), das sich von denen der anderen Phasen unterscheidet. An der Phasengrenze kommt es deshalb zum Sprung der Potentialwerte. Die chemische Struktur und die Ladungsverteilung sind in der Grenzschicht anders als in der Bulkphase. Die Phasengrenze ist dabei nicht nur als eine Atomlage definiert, sondern entspricht einer breiten Grenzschicht, in der sich die Eigenschaften allmählich ändern. Die Struktur und die Ladungsverteilung innerhalb der Phasengrenze sind das Resultat folgender Prozesse⁷⁹:

- Dissoziation von Oberflächengruppen
- Spezifische Adsorption von Kationen oder Anionen
- Adsorption von Polyelektrolyten u.v.m.
- Elektrostatische Anziehung bzw. Abstoßung von Gegen- und Coionen
- Thermische Bewegung (osmotischer Druck) der Ionen

Stehen sich, als Folge eines oder mehrerer dieser Prozesse an der Grenzschicht, zwei Schichten von entgegengesetzt geladenen Ionen gegenüber, kommt es zur Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Bildet sich an einer fest/flüssig-Phasengrenze eine elektrochemische Doppelschicht aus, ist auch immer ein elektrokinetisches Potential messbar. Dieses wurde von Freundlich als Zetapotential bezeichnet.⁸⁰ Wird an ein

Zweiphasensystem ein Kraftfeld angelegt, wandern die beweglichen Ladungsträger parallel zum äußeren Feld, unabhängig von der Art des angelegten Feldes (elektrisch, mechanisch, hydrodynamisch). Durch die Viskosität der Flüssigkeit wird bei einer Relativbewegung zwischen Festkörper und Flüssigkeit eine Scherspannung aufgebaut. Die Ionen der Helmholtzschicht sind fest adsorbiert und werden nicht abgeschert. Dagegen sind die Ionen im diffusen Teil der Doppelschicht infolge ihres Abstandes von der Oberfläche nur schwach gebunden und können die Relativbewegung der strömenden Phase mitmachen. Somit wird im Abstand z_0 von der Oberfläche ein Teil der Doppelschicht abgeschert. Das Potenzial an der Scherebene wird als Zetapotenzial ζ bezeichnet und hat im Unterschied zur Volumenphase ein Potential $\neq 0$. Für die Annahme, dass die Scherebene genau an der Grenze zwischen fester und diffuser Doppelschicht lokalisiert ist, kann man nach Stern das Zetapotenzial gleich dem Potential der äußeren Helmholtzschicht setzen $\zeta = \Psi_{\text{ÄHP}}$ ⁸¹, wobei dies aufgrund der endlichen Größe der hydratisierten Ionen nur eine Näherung ist. Der Betrag des Zetapotentials zeigt mit steigender Elektrolytkonzentration einen Extremwert und nimmt bei weiter steigender Elektrolytkonzentration wieder ab. Dieses Verhalten wird auch als Kompression der Doppelschicht bezeichnet.⁸² Wenn die Grenzfläche bei einer bestimmten Elektrolytkonzentration vollständig mit spezifisch adsorbierten Ionen bedeckt ist, werden auch hydratisierte Gegenionen in die Sternschicht eingelagert.

Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten, das Zetapotenzial experimentell zu bestimmen. Wichtig ist jedoch immer das Erzeugen einer Relativbewegung zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Für Partikel bieten sich Elektroosmose, Elektrophorese und Sedimentationspotentialmessungen an, bei planaren Körpern kann das Zetapotential aus dem Strömungspotential oder Strömungsstrom bestimmt werden, wie es bei den eigenen Untersuchungen durchgeführt wurde.

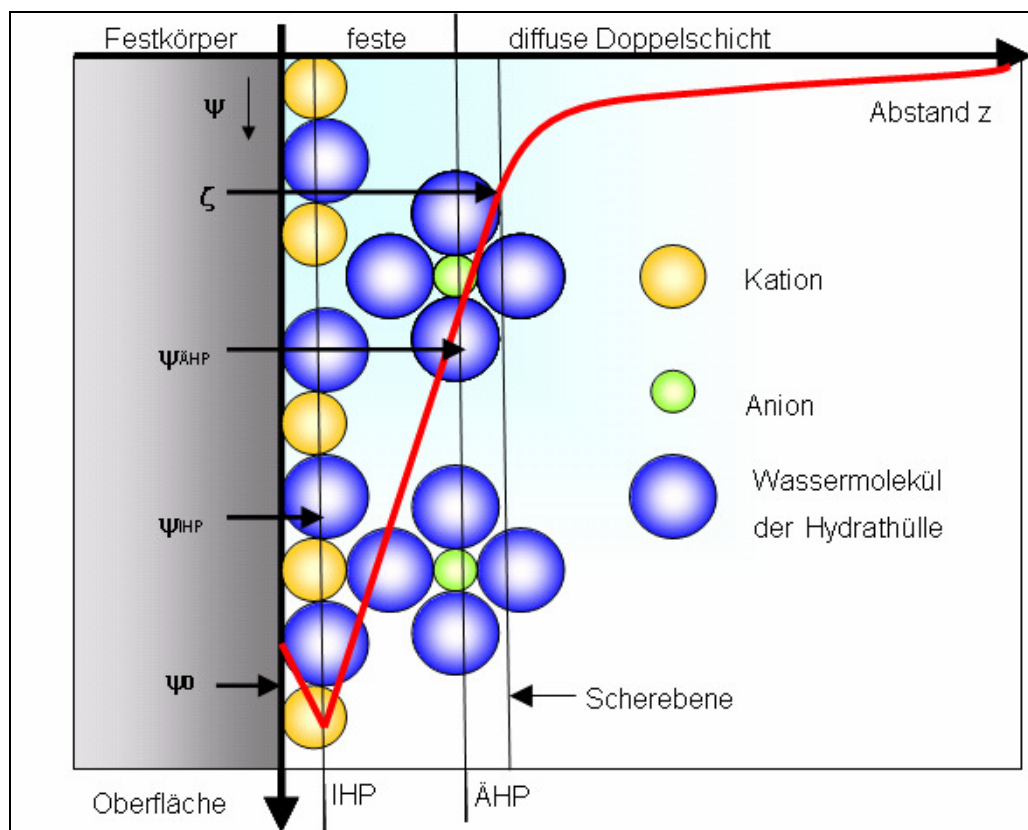


Abbildung 34: Modell der elektrochemischen Doppelschicht

ψ_0 = Potenzial der Festkörperoberfläche

$\psi_{\text{ÄHP}}$ = äußere Helmholtzschicht

ψ_{IHP} = innere Helmholtzschicht

ζ = Zetapotenzial

Durch die Adsorption von geladenen oder auch ungeladenen Polymeren aus einer Lösung an eine Festkörperoberfläche wird die elektrochemische Doppelschicht des Festkörpers verändert. Diese Veränderungen können mit Hilfe der Zetapotenzialmessung verfolgt werden.

Die Bestimmung des Potentials erfolgt, indem in einer Scherströmung die Gegenionen eines geladenen Partikels durch eine Flüssigkeitsströmung abgeschert werden. Dadurch kann ein Strömungspotential gemessen werden, dessen Vorzeichen direkt die Ladungsart angibt.

Der Wert des Zetapotenzials lässt sich nicht direkt messen, sondern nur über

Hilfsgrößen berechnen. Dazu dient die Helmholtz-Smoluchowsky-Formel, in die die gemessenen Größen Strömungspotential, Leitfähigkeit und Druckdifferenz eingehen:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot \frac{U \cdot \chi}{\Delta p} \cdot G \quad \text{Gleichung 19}$$

mit:

η = Viskosität der Probe

ε = Dielektrizitätskonstante

χ = elektrische Leitfähigkeit

U = Strömungspotenzial

Δp = Druckdifferenz

ζ = Zetapotenzial

G = Gerätefaktor

Für die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität werden die Literaturwerte von Wasser verwendet.

3.4 Quartz Crystal Mikrobalance zur Bestimmung der Adsorption an Stahl

Polyelektrolyte wie z. B. kationisch modifizierte Stärke werden bei der Papierherstellung benutzt, um bestimmte Eigenschaften des Papiers, wie die Menge an integriertem Füllstoff oder die Trockenfestigkeit zu erhöhen. Deswegen ist es von großem Interesse zu erfahren, wie die Adsorption dieser Polymeren und die Bildung von Polymerschichten vonstatten gehen. Stärke wird von Bakterien, die bei der Papierherstellung durch das Reaktionsmedium Wasser eingetragen wird, verstoffwechselt und lagert sich auch an den Oberflächen der Papierproduktion an. An diesem Nährstoffmedium können sich die Bakterien vermehrt ansiedeln und Kolonien ausbilden, die dann durch die selbstproduzierten extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) geschützt und durch Inhaltsstoffe des Prozesswassers ernährt werden. In dieser EPS

werden die Nährstoffe, wie z.B. die Stärke, aus dem Nährmedium herausfiltriert und in die Matrix mit eingebaut. Es wird vermutet, dass auch die anderen polymeren geladenen Papierhilfsmittel an die Oberflächen der Produktionsaggregate adsorbieren und dort die Ablagerungen von Bakterien und deren Vermehrung beeinflussen können. Deshalb sollte im Rahmen dieser Arbeit die Adsorption von polymeren Papieradditiven an Stahloberflächen untersucht werden. Da davon ausgegangen wurde, dass nur eine geringe Menge an Polymer an Stahl adsorbiert, wurde eine massensensitive Methode benutzt, um die Adsorption der Makromoleküle und anschließend die Adsorption der Bakterien in Kombination mit den Papierhilfsmitteln zu untersuchen.

Die Untersuchungen wurden hauptsächlich mit der Schwingquarzwaage⁸³ (quartz crystal microbalance (QCM)) durchgeführt, um die adsorbierte Menge des Polymeren bzw. der Biofilmmasse an einer Stahloberfläche zu detektieren. Die Sensoren, die bei der Schwingquarzwägung verwendet werden, werden als massensensitive Transducer bezeichnet und bestehen aus einem piezoelektrischen Material, das bei elektrischer Anregung sich deformiert und sich zu akustischer Schwingung anregen lässt. Jacques und Pierre Curie⁸⁴ entdeckten diesen Effekt, der darauf beruht, dass es bei einer Kraftausübung F auf ein piezoelektrisches Material zu einer Ladungsverschiebung und somit zur Ausbildung einer Polarisierung kommt. Es entsteht ein Dipolmoment in Richtung der polaren Achse (x-Achse), welches proportional der durch die Kraft F erzeugten Deformation (entlang der y-Achse) ist (Abbildung 35). Der umgekehrte piezoelektrische Effekt tritt auf, wenn eine Spannung über zwei Elektroden (entlang der x-Achse) an dieses Material angelegt wird. Der Kristall deformiert sich in Richtung der y-Achse. Dieser umgekehrte piezoelektrische Effekt wird zur Anregung einer Materiewelle im Quarzkristall ausgenutzt.⁸⁵ Um diesen Effekt zur Herstellung für piezoelektrische Sensoren zu verwenden, werden auf der Oberfläche dieser Materialien - im allgemeinen Kristalle mit polaren Achsen wie Quarz, Lithiumniobate oder Lithiumtantalate - Metallelektroden aufgebracht, die meist aus dünnen Goldfilmen oder in einfacheren und billigeren Varianten aus Aluminium- oder auch Titanschichten bestehen.

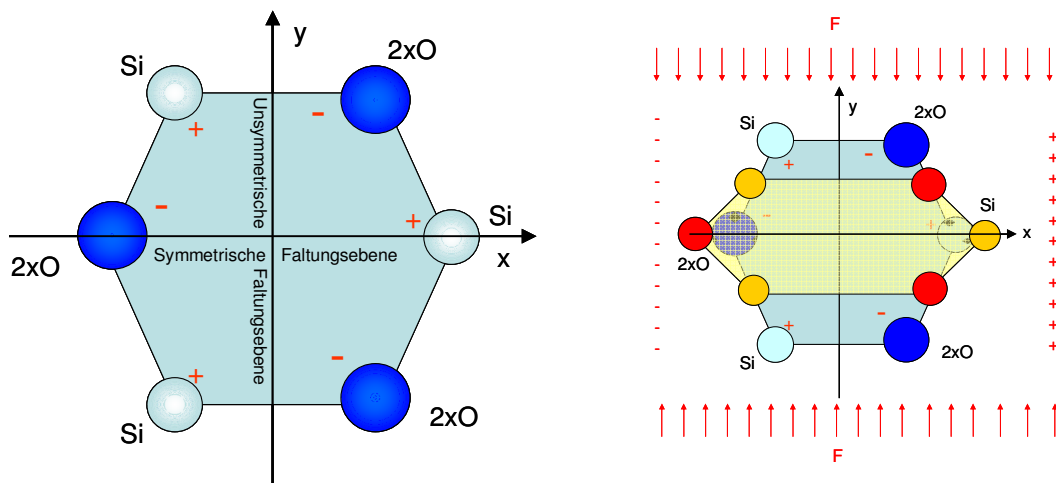


Abbildung 35: Schematischer Aufbau des Quarzeinkristalls und Zustandekommen des direkten piezoelektrischen Effektes durch Einwirkung einer Kraft F ⁸⁶

Die Achsen im Kristall nennt man polar, wenn bei einer Drehung um diese Achsen die Strukturzelle nicht deckungsgleich ist. Piezoelektrische Materialien können unterschiedliche akustische Wellen erzeugen⁸⁷:

- Longitudinal oder transversale Teilchenauslenkung relativ zur Wellenausbreitungsrichtung
- Horizontale oder vertikale Teilchenauslenkung relativ zur Sensoroberfläche
- Wellenleitungsmechanismus des Volumens oder der Oberfläche

Die Teilchenauslenkung von Transversalwellen erfolgt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung.

Transversalwellen werden auch als Scherwellen (TSM, Transverse Shear Mode) bezeichnet, da sich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle die Atome der Kristallebenen gegeneinander verschieben.

Teilchenauslenkung und Ausbreitungsrichtung sind bei Longitudinalwellen parallel. Horizontale Scherwellen (SH, Shear Horizontal) sind Wellen, bei denen die Teilchenauslenkung senkrecht zur Wellenausbreitung und parallel zur Sensoroberfläche ist.⁸⁶

Vertikale Scherwellen (SV, Shear Vertikal) sind Wellen, deren Teilchenauslenkung transversal zur Wellenausbreitung und senkrecht zur Sensoroberfläche erfolgt.⁸⁸

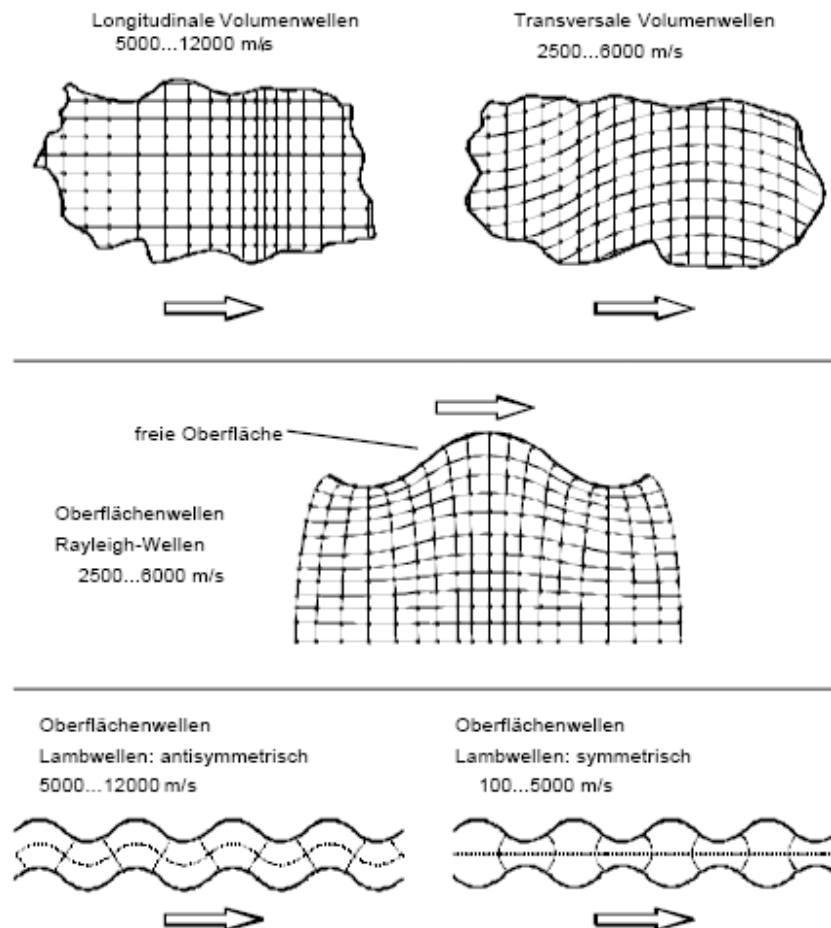


Abbildung 36: mögliche Arten von Ausbreitungswellen piezoelektrischer Materialien. Die Pfeile zeigen die Ausbreitungsrichtung an⁸⁷

Das Sensormaterial und seine Kristallorientierung, die Schichtdicke und die Geometrie der Elektroden sind dafür verantwortlich, in welcher Form die Wellen im Festkörper transportiert werden und welche Welle dann letztendlich entsteht. Die Unterschiede der Wellenleitung werden folgendermaßen beschrieben: Volumenwellen breiten sich ungerichtet im Festkörpervolumen aus, Oberflächenwellen werden nur entlang der Bauteiloberfläche weitergeleitet. Sauerbrey beschrieb 1959 als Erster das Prinzip der Quarz-Mikrowaage und leitete formale Zusammenhänge für TSM-Resonatoren her.⁸⁹ Wird eine stehende Welle durch Rückkopplung mit einem elektrischen Schaltkreis erzeugt, so ist deren Resonanzfrequenz von der gesamten

schwingenden Masse abhängig. Ein solches System stellt einen sehr empfindlichen Massensensor dar, da die Resonanzfrequenzen sehr genau gemessen werden können.

Weitere Methoden, die zur Bestimmung der Polymeradsorption an planaren Oberflächen benutzt werden können, sind die Radioaktivmarkierung von Polymeren⁹⁰, die Ellipsometrie⁹¹, die Oberflächen Plasmon Resonanz Spektroskopie⁹². Die QCM wird als Massensensor für Adsorptionsmessungen, z.B. die Ablagerungen von Proteinen⁹³ und Polyelektrolyten⁹⁴, genutzt. Mit Hilfe der QCM ist es auch möglich, die Adsorptionskinetik und die Zeitabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften der adsorbierten Polymerschicht an der Phasengrenze fest/flüssig zu untersuchen.^{95, 96} Am Anfang wurden die Messungen mit der QCM nur im Vakuum oder mit Luft an starren Schichten durchgeführt.⁹⁷ Die Sauerbrey-Gleichung beschreibt den direkt proportionalen Zusammenhang von Frequenzänderung Δf und Massenänderung Δm_q von starren Oberflächen⁹⁸:

$$\Delta f = \left[\frac{-2f_{r0}^2}{A\sqrt{\rho_q G_q}} \right] \Delta m_q \quad \text{Gleichung 20}$$

f_{r0}^2 = Resonanzfrequenz des unbeladenen Quarzes

ρ_q = Dichte des Quarzes

G_q = Schermodul des Quarzes

A = Fläche des Quarzes

Die Frequenzänderung und die Resonanzbreite lassen sich auch auf folgende Weise beschreiben. Betrachtet man den Quarz zunächst als akustischen Resonator, so wird beim unbeladenen Quarz eine Welle an der Quarzoberfläche mit einer Reflexionsamplitude $r = 1$ reflektiert. Ist der Quarz mit einer dünnen Schicht belegt, wird ein Teil der Wellen an der Grenzfläche von Quarz und Schicht und ein anderer Teil in der Schicht reflektiert. Durch Überlagerungen der zwei Wellen kommt es zu einer Phasenverschiebung φ .

$$\frac{\delta f}{f} = \frac{\varphi}{2\pi}$$

Gleichung 21

Bringt man ein Medium, z.B. eine Flüssigkeit, in Kontakt mit der Quarzoberfläche, so sinkt die Resonanzfrequenz f und die Resonanzbreite Γ nimmt zu (Abbildung 37). In newtonschen Flüssigkeiten ist die Resonanzbreite näherungsweise umgekehrt proportional zu Resonanzfrequenz, also $\Gamma \sim -\Delta f$.⁹⁹

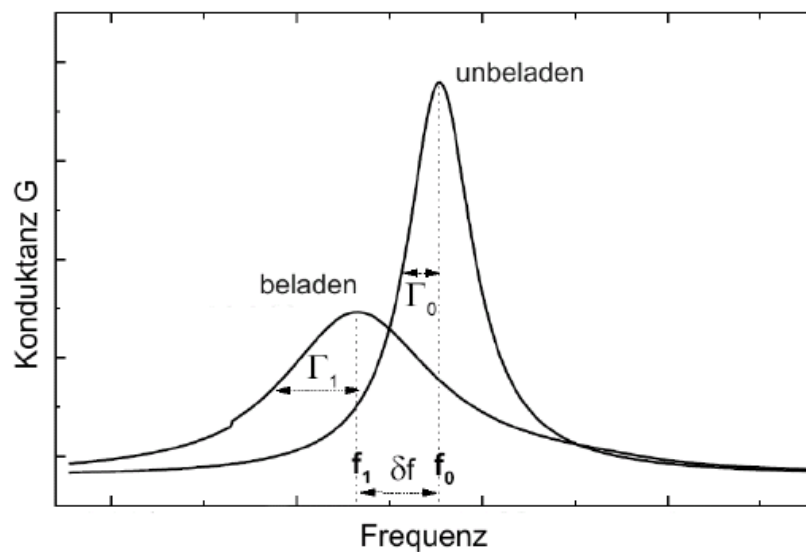


Abbildung 37: Resonanzen eines beladenen und unbeladenen Quarzes¹⁰⁰

Nomura und Minemura bewiesen, dass die QCM auch in Flüssigkeiten funktioniert.¹⁰¹

Die Änderung der Resonanzfrequenz durch die Anwesenheit von Flüssigkeit wird folgendermaßen beschrieben:

$$\Delta f = \frac{-\sqrt{f_{r0}\rho_l\eta_{im}}}{\rho_q h \sqrt{2\pi}} \sin[\pi/4 - \phi_l/2]$$

Gleichung 22

h = Dicke des Quarzes

ρ_l = Dichte der Flüssigkeit

η_{im} = Betrag der komplexen Viskosität der Flüssigkeit

ϕ_l = relativer Phasen-Winkel der Flüssigkeit

Die komplexe Viskosität η^* wird folgendermaßen beschrieben:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \eta_{im} \cdot e^{-i\phi} \quad \text{Gleichung 23}$$

η' = Energieverlust (Viskositätsterm)

η'' = Energiebeladung (Elastizitätsterm)

Diese Entdeckung hatte eine große Anzahl von Anwendungen für die QCM gefunden, wie z. B. die Messungen in viskosen Flüssigkeiten, viskoelastischen Filmen oder die Kombination von beiden. Munro und Frank¹⁰² quantifizierten mit der QCM die Adsorption von Polyacrylamiden an Gold und Silber und fanden eine Abhängigkeit zum Molekulargewicht und der Konzentration des Polymeren. Die Adsorptionsneigung von Polyacrylamiden an Silikatoberflächen wurde auch schon umfassend untersucht. Es stellte sich heraus, dass bei der Adsorption die Polyacrylamide über H-Brücken an die Silikatoberfläche anbinden, was bei Metalloberflächen nicht möglich ist.¹⁰³ Es besteht ein großes Interesse, die Schwingquarzwägetechnik für wässrige biologische Anwendungen zu benutzen.¹⁰⁴

Für die eigenen Ablagerungsuntersuchungen an Stahloberflächen kam die Bestimmung der Konzentrationsänderung der umgebenden Polymerlösung wie für die Füll- und Faserstoffe nicht in Frage, da sich die Konzentration der Bulkphase nicht genügend stark ändert, um mit üblichen Mitteln messbar zu sein. Die spezifische Oberfläche einer realen, glatten Stahloberfläche (wie sie bei einer Papiermaschine vorhanden ist) ist zu klein, um eine Ablagerung indirekt messen zu können. Deshalb wurde die QCM mit einem mit Stahl beschichtetem Schwingquarz verwendet, um die Adsorption von Polymeren und Bakterien an dieser Schicht zu bestimmen. Die aufgetragene Stahlschicht ist mit dem Stahl der Papiermaschine vergleichbar. Der einzige Unterschied zur Papiermaschine besteht darin, dass der Sensorstahl auf der Oberfläche glatter ist als die Oberfläche der Papiermaschine.

Kernstück der verwendeten Quarz-Schwing-Waage ist ein in diesem Fall mit Stahl gesputteter Quarzkristall (Abbildung 38). Dieser wird durch eine angelegte Wechselspannung zum Schwingen angeregt. Adsorbiert ein Polymermolekül an dessen Oberfläche, wird die Schwingung gedämpft und zu

kleineren Frequenzen verschoben. Die Frequenzänderung wird von einem Impedanzanalysator aufgenommen und mit Hilfe einer Auswertungssoftware und Computer graphisch dargestellt.

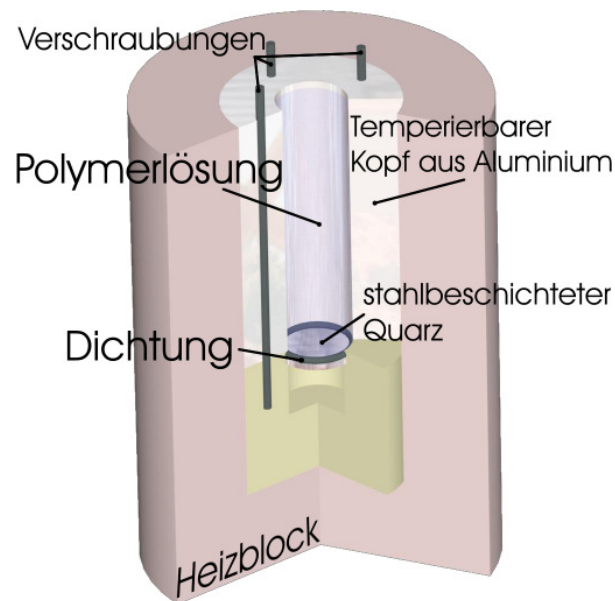


Abbildung 38: Schematischer Aufbau einer Quarzschwingwaage

Im Falle von dünnen Filmen auf Quarzresonatoren können die akustischen Eigenschaften des Filmes in der Regel vernachlässigt werden. Die allgemeine Sauerbrey-Formel lautet somit

$$\frac{\delta f}{f} * Z_q \approx - \frac{2f_0}{f} m_f \quad \text{Gleichung 24}$$

wobei m_f die Massenbelegung (Masse der Schicht pro Flächeneinheit), f_0 die fundamentale Resonanzfrequenz und Z_q die akustische Impedanz des Quarzes sind. Die Ablagerungsmessung der Polymere am stahlbelegten Schwingquarz wurde bei 5, 15, 25, 35, 45 und 55 MHz durchgeführt. Für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen war es von großer Bedeutung, die Messungen bei isothermen Bedingungen durchzuführen. Deshalb wurden für die Messungen die Messzellen in einen auf 25°C temperierten Heizblock eingesetzt und zwei Stunden vortemperiert. Die Polymerlösungen wurden ebenfalls mindestens zwei Stunden im selben Heizblock temperiert, um Messfehler, die durch Temperaturschwankungen hervorgerufen werden, ausschließen zu können. Die Umgebungsvibrationen sind für die Adsorptionsmessung mit der QCM ebenfalls störend und somit war es nicht möglich, die

Messungen in einer realen, technischen Umgebung durchzuführen.

Für die Auswertung der Ergebnisse wurde die erste Obertonfrequenz von 15 MHz ausgewählt. Als Messergebnis erhält man ein Diagramm, wie es in Abbildung 39 gezeigt wird.

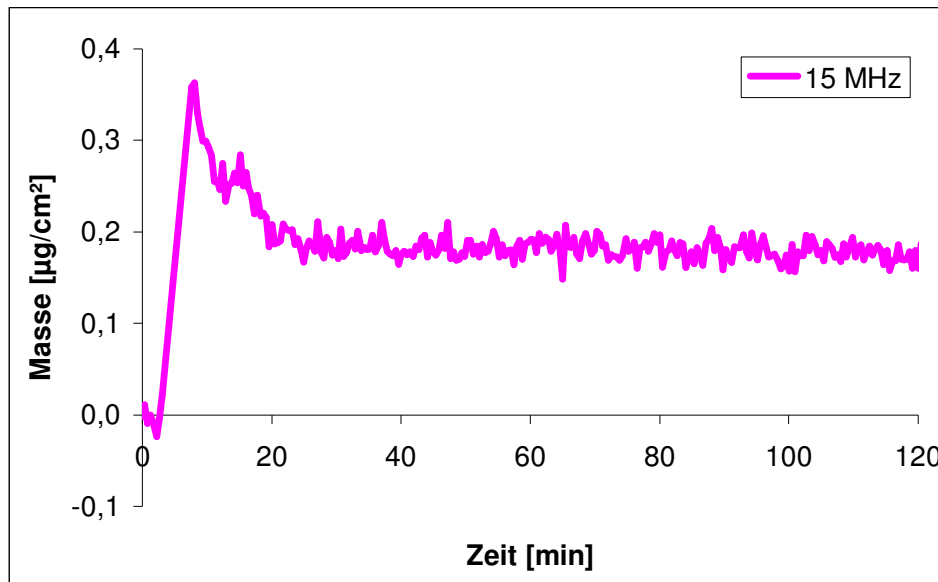


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Polymeren, hier: kationisch modifiziertes Polyacrylamid, an einer Stahloberfläche gemessen mit Hilfe der Schwingquarzwage ($T = 25^\circ\text{C}$)

Dort zeigt sich, dass sich nach der Zugabe (bei der Zeitmarke 0 min) erst eine relativ große Menge an Polymeren abgelagert und sich dann nach etwa 30 min ein Anteil des adsorbierten Polymeren wieder von der Stahloberfläche entfernt und sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Die Werte der adsorbierten Polymermengen bei unterschiedlichen Konzentrationen wurden erst nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes ermittelt und in einer Adsorptionsisotherme dargestellt (Abbildung 3). Bei der adsorbierten Polymermenge handelt es sich um die Masse der mit Wasser gequollenen Hydrogelschicht und nicht um die Masse des trockenen Polymerfilms. Es kann auch nicht davon ausgegangen werden, dass die gesamte Dicke des Polymerfilms mit der Sensoroberfläche synchron mit voller Amplitude mitschwingt, sondern dass der Film selbst viskoelastisch deformiert wird. Daher kann mit dieser Methode der Wert der spezifischen Massenbelegung nicht absolut bestimmt werden, sondern die Werte können nur halbquantitativ interpretiert und Vergleichstendenzen festgestellt werden.

Um die adsorbierte Schicht auf der Stahloberfläche sichtbar zu machen, wurden die mit Hydrogel belegten Stahlsensoren nach der Adsorptionsmessung unter Normalbedingungen einen Tag lang getrocknet, anschließend lichtmikroskopische Bilder aufgenommen und Atomic Force Mikroscope Untersuchungen durchgeführt. Nach Trocknung entstanden auf der Stahloberfläche nadelförmige, einige μm dicke Polymerablagerungen (dunkelbraune Bereiche in Abb. 40), die sich wie die Adern eines Blattes zusammenlagern und eine Art fraktale Struktur ausbilden. Dies war für fast alle untersuchten Polyelektrolyte charakteristisch (Abbildung 40).

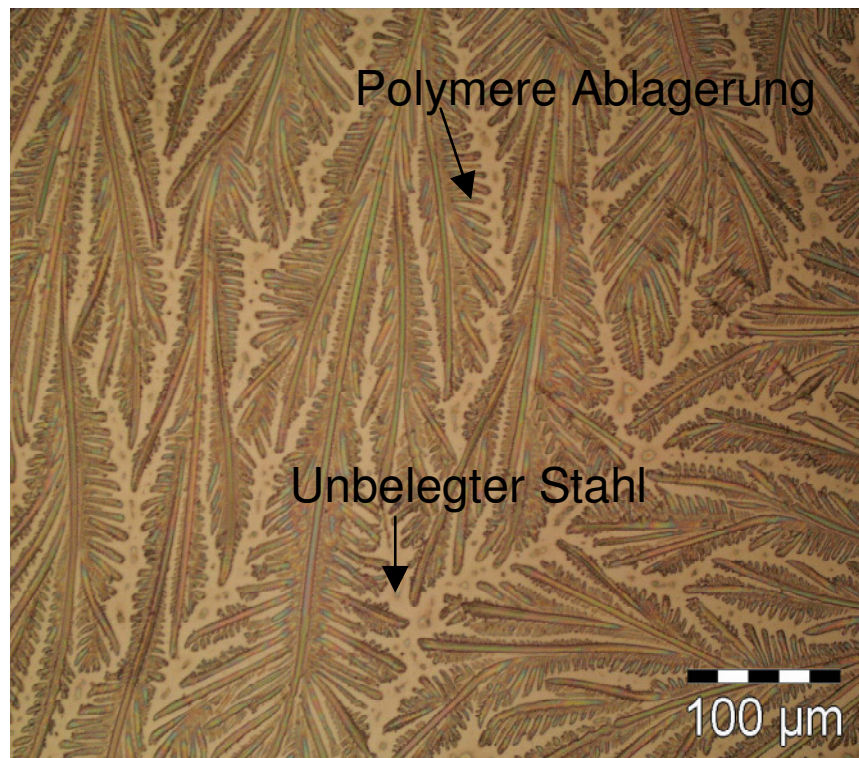


Abbildung 40: Stahlsensoroberfläche mit adsorbiertem, getrockneten Polymerfilm in Form von Polymernadeln (dunkelbraune Bereiche der Abbildung, hier: adsorbiertes kationisch modifiziertes Polyvinylamin)

4 Ergebnisse und Interpretation der Untersuchungen

4.1 Auswahl der Polymersysteme

Für die eigenen Untersuchungen wurden die für die Papierherstellung üblichen natürlichen und synthetischen Polyelektrolyte verwendet (Tabelle 2). Um eine Aussage treffen zu können, in wieweit die Ladungsart, Ladungsdichte und das Molekulargewicht eines Polyelektrolyten die Adsorption an eine Oberfläche beeinflussen, wurden Polymere gleichen Typs, aber mit unterschiedlichen Molmassen und Ladungsdichten ausgewählt. Die Ladungsdichte wurde mit Hilfe der Polyelektrolyttitration bestimmt.

Tabelle 2: Zur Untersuchung eingesetzte Polymere

Polymerart	Ladungsdichte [mmol/g]	Molekulargewicht* [g/mol]
Kationisch modifiziertes PVAm	+0,9	1,5 Mio.
	+4	1,5 Mio
	+10,4	1,5 Mio
	+4	950.000
	+4	520.000
Kationisch modifiziertes PAM	+1,8	7 Mio.
	+1,1	2 Mio.
	+1,1	5 Mio.
	+1,1	7 Mio.
PAM	0	7 Mio.
Anionisch modifiziertes PAM	-0,6	7 Mio.
	-1,5	7 Mio.
Kationisch modifiziertes PEI	+6,5	1,2 Mio.
Native Stärke	-0,4	Keine Angabe
Kationisch modifizierte Stärke	+0,9	Keine Angabe
* Herstellerangabe		

4.2 Bestimmung der kritischen Konzentration der Polymerlösung

Gelöste Polymere können als einzelne Knäuel oder ineinander verhakt in der Lösung vorliegen. Die kritische Konzentration, bei der die Viskosität der Polymerlösung stark ansteigt, gibt an, ab welcher Polymerkonzentration die einzelnen Makromoleküle sich ineinander verhaken, lockere Knoten bilden und damit sogenannte Verhängungsnetzwerke entstehen. Für die Bestimmung dieser Größe wurden Viskositätsmessungen sowohl in deionisiertem als auch in Salzwasser durchgeführt. Dabei war die Viskosität der Polymerlösungen im Salzwasser immer geringer als im deionisierten Wasser. Das erklärt sich dadurch, dass die Polymere in deionisiertem Wasser eher in gestreckterer Form vorliegen, im Salzwasser dagegen stärker geknäueln. Die kompakten Knäuel bieten der Scherung weniger Widerstand als die aufgeweiteten, weshalb die Viskosität der stark geknäuelten Polymere niedriger ist.

Liegen die gelösten Polymere als einzelne Knäuel in der Polymerlösung vor, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass sie auch als einzelne Knäuel an die Oberfläche adsorbieren. Sind sie dagegen schon in der Lösung miteinander verhakt, können sie als Netzwerk adsorbieren und dadurch eine größere Polymermenge ablagern. Um die Information, in welcher äußeren Form die Polymere in Lösung vorliegen, zu bekommen, wurde die Viskosität der Polymerlösungen bestimmt. Diese nimmt nach einem Potenzgesetz $\eta = kc^a$ mit der Konzentration stetig zu bis zu dem Punkt, bei dem die Polymere miteinander in der Form wechselwirken, so dass sie Verhängungsnetzwerke ausbilden. Ab diesem Punkt, der als kritischer Punkt bezeichnet wird, steigt die Viskosität verstärkt an ($\eta = kc^b$ mit $b \gg a$) und man in doppelt-logarithmischer Darstellung der Viskosität als Funktion der Konzentration eine Knickfunktion erhält.

Abbildung 41 zeigt den Verlauf der Viskosität von wässrigen Lösungen von verschieden stark kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichen Molekulargewichten in deionisiertem Wasser bei 25 °C.

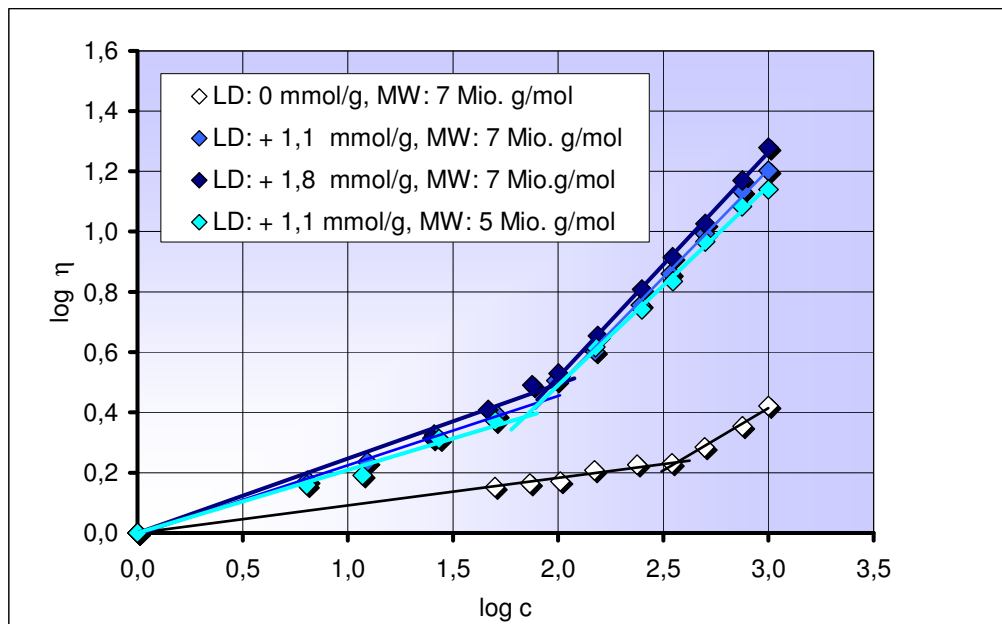


Abbildung 41: Viskositätsverlauf von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichen Molmassen und Oberflächenladungsdichten in deionisiertem Wasser bei 25 °C

Es ist deutlich zu erkennen, dass die geladenen Polymere aufgrund der intermolekularen Abstoßung der gleichnamigen Ladungen die Viskosität wesentlich stärker erhöhen und die kritische Konzentration früher erreichen als das ungeladene Polyacrylamid.

In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen für die wässrigen Lösungen der kationisch modifizierten Polyacrylamide in einer 0,017 M NaCl-Lösung dargestellt. Die jeweiligen kritischen Konzentrationen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

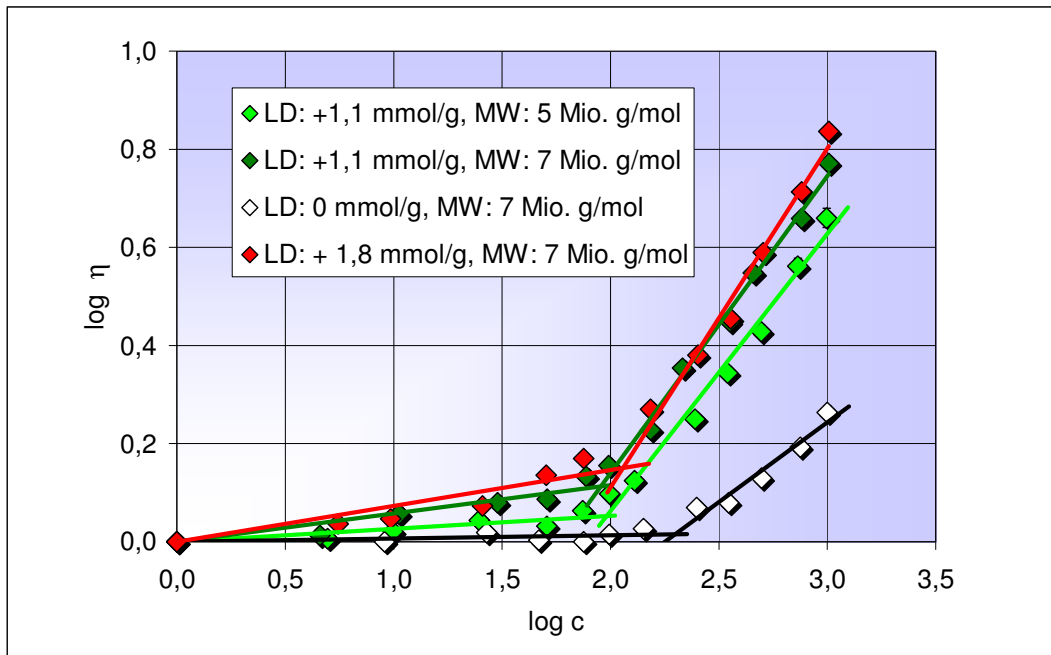


Abbildung 42: Viskositätsverlauf von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichen Ladungsdichten und Molmassen in einer 0,017 M NaCl-Lösung bei 25 °C

Es ist auch in diesem Milieu deutlich zu erkennen, dass Polymere mit hoher Ladungsdichte eine niedrigere kritische Konzentration aufweisen als schwach geladene Polyelektrolyte. Dies ist auch wieder mit der intermolekularen Abstoßung entlang der Polymerkette und zwischen einzelnen Polymerknäueln erklärbar. Die wirksame Ladung ist also durch den Salzgehalt, der den technischen Verhältnissen vergleichbar ist, noch nicht vollständig abgeschirmt. Bemerkenswert ist, dass nicht nur die Lösungsviskosität der geladenen Polyacrylamide durch Neutralsalz herabgesetzt wird, sondern auch die Viskosität der Lösung des neutralen Polymeren.

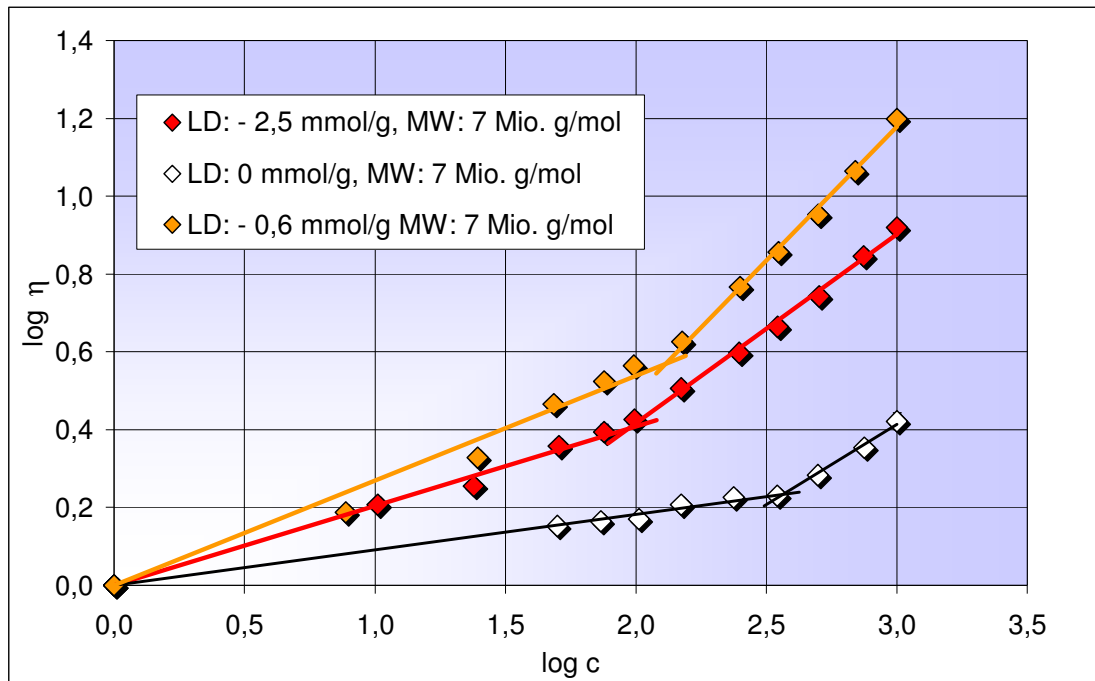


Abbildung 43: Viskositätsverlauf von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von verschiedenen stark anionisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichen Molmassen in deionisiertem Wasser bei 25 °C

In Abbildung 43 ist der Viskositätsverlauf von wässrigen Lösungen von verschieden anionisch modifizierten Polyacrylamiden mit steigender Konzentration dargestellt. Das Medium war deionisiertes Wasser. Es ist auch hier deutlich zu erkennen, dass Polymere mit hoher Ladungsdichte eine niedrigere kritische Konzentration aufweisen als schwach geladene Polyelektrolyte. Dies ist auch wieder mit der intermolekularen Abstoßung entlang der Polymerkette und zwischen einzelnen Polymerknäueln erklärbar.

Die anionischen Polymere verhalten sich hinsichtlich der Viskosität ganz analog zu ihren kationischen Entsprechungen.

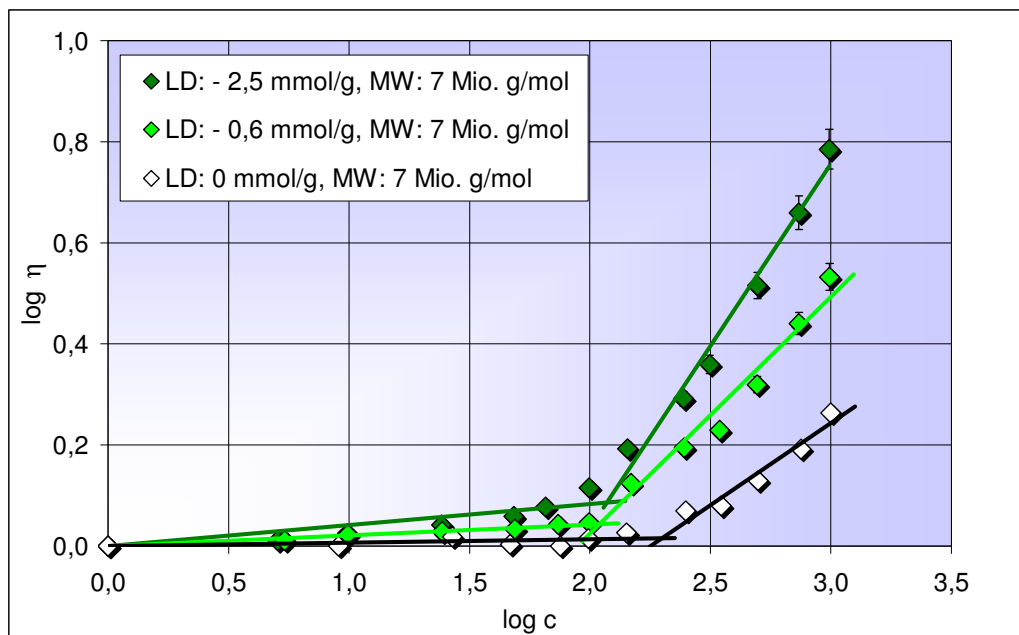


Abbildung 44: Viskositätsverlauf von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von verschiedenen stark anionisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichen Molmassen in einer 0,017 M NaCl-Lösung bei 25 °C

Durch Zugabe von Neutralsalz wird auch hier die kritische Konzentration der anionischen Polymeren größer, vergleiche hierzu Abbildung 43 und Abbildung 44. Die kritischen Konzentrationen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Vergleich der kritischen Konzentrationen der geladenen und ungeladenen Polyacrylamide in dest. Wasser und in einer 0,017 M NaCl-Lösung

Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	c^{kritisch} [mg/L]*	c^{kritisch} [mg/L]**
0	7 Mio.	253	197
- 0,6	7 Mio.	117	130
- 2,5	7 Mio.	94	109
+ 1,1	7 Mio.	84	90
+ 1,1	5 Mio.	62	95
+ 1,8	7 Mio.	90	114

*Medium: deionisiertes Wasser
**Medium: 0,017 M NaCl-Lösung

Die Ladungen entlang der Polymerkette werden durch das Neutralsalz abge-

schirmt und dadurch werden die Abstoßung der gleichnamig geladenen Gruppen und damit die Knäufelaufweitung verringert oder verhindert.

In Abbildung 45 ist der Viskositätsverlauf von Lösungen aus verschiedenen kationischen Polyvinylaminen in deionisiertem Wasser und in Abbildung 46 der Viskositätsverlauf der kationisch modifizierten Polyvinylamine in einer 0,017 M Natriumchloridlösung dargestellt.

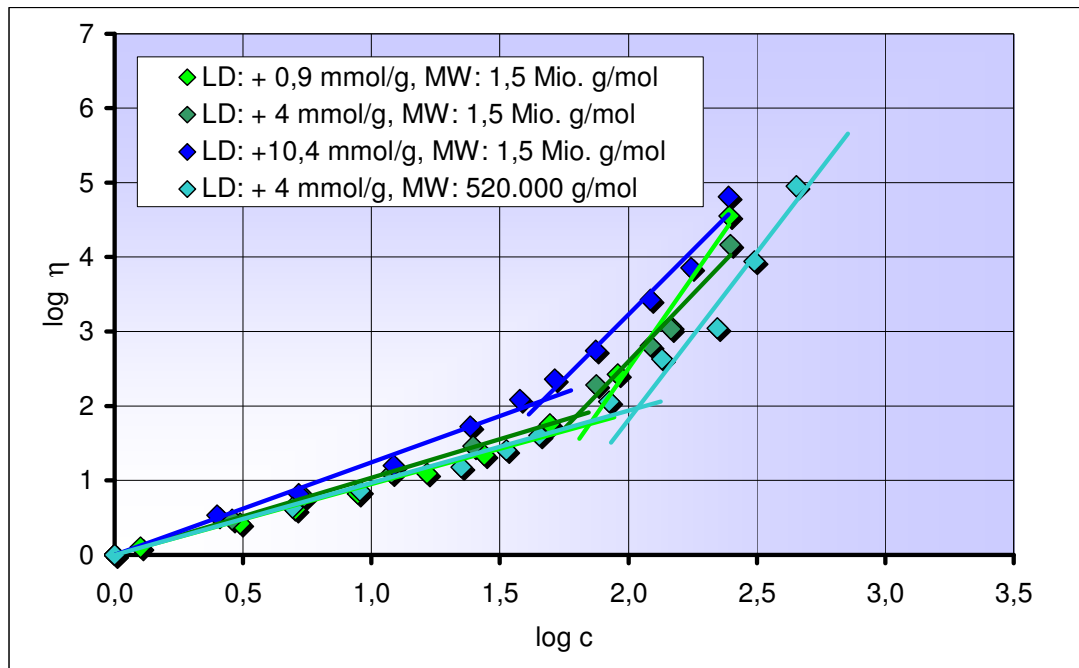


Abbildung 45: Viskositätsverlauf von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von verschiedenen stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit unterschiedlichen Molmassen in deionisiertem Wasser bei 25 °C

Vergleicht man in Abbildung 45 und Abbildung 46 die Viskositätsverläufe der Polymerlösungen miteinander, so erkennt man, dass die Polyvinylamine in deionisiertem Wasser schon bei sehr kleinen Konzentrationen zwischen ca. 46 mg/L und 108 mg/L Verhängungsnetzwerke ausbilden.

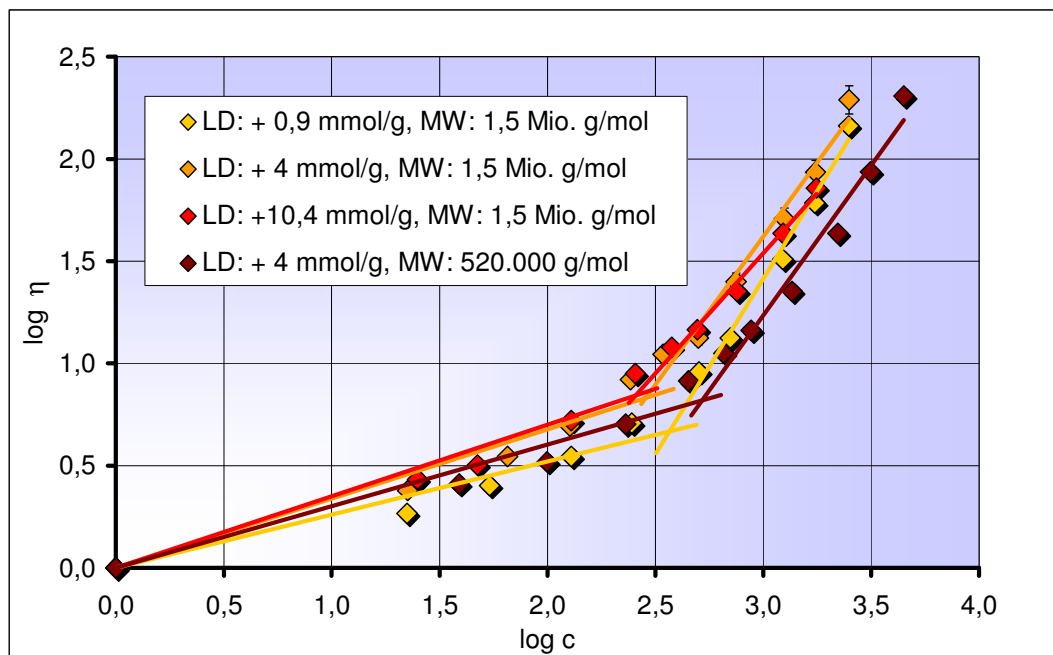


Abbildung 46: Viskositätsverlauf von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von verschiedenen stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit unterschiedlichen Molmassen in einer 0,017 M NaCl-Lösung bei 25 °C

Wird der wässrigen Polyvinylaminlösung Kochsalz hinzugefügt, so steigt die kritische Konzentration auf ca. 255-523 mg/L an. Es zeigt sich, dass die Zugabe oder das Vorhandensein von Salzen in der Polyvinylaminlösung einen sehr großen Einfluss auf die Polymerkontraktion und, wie später gezeigt, auch auf das Adsorptionsverhalten an Oberflächen hat.

In Tabelle 4 sind die kritischen Konzentrationen der unterschiedlichen kationischen Polyvinylamine in deionisiertem und in salzhaltigem Wasser dargestellt. Mit steigender Molmasse wird die kritische Konzentration bei kleineren Werten erreicht. Die Polymere mit größerer Molmasse haben einen größeren hydrodynamischen Radius und durchdringen sich untereinander schon bei kleineren Konzentrationen. Mit steigender Ladungsdichte des Polyvinylamins wird auch die kritische Konzentration des Polyelektrolyten wegen der Knäuelexpansion und der früher eintretenden Durchdringung der Polymeren kleiner.

Tabelle 4: Vergleich der kritischen Konzentrationen der kationisch geladenen Polyvinylamine in destilliertem Wasser und in einer 0,017 M NaCl-Lösung

Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	c^{kritisch} [mg/L]*	c^{kritisch} [mg/L]**
+ 0,9	1,5 Mio.	70	368
+ 4	1,5 Mio.	63	286
+ 4	520.000	108	523
+ 10,4	1,5 Mio.	46	256
*Medium: deionisiertes Wasser			
**Medium: 0,017 M NaCl-Lösung			

Liegen Polymere unterschiedlicher Molmasse in vergleichbarer Konformation vor, sollten die kritische Konzentration und die Molmasse invers korreliert sein. Es sollte gelten:

$$M_i^x \cdot c_{i \text{ krit}} = \text{const.}$$

Gleichung 25

Für die beiden PVAmine gleicher Ladungsdichte ergibt sich:

$M^{0,52} \cdot c_{\text{krit}} = 1,07 \cdot 10^5$ in deionisiertem Wasser und $M^{0,563} \cdot c_{\text{krit}} = 8,64 \cdot 10^5$ in NaCl-Lösung.

Für die beiden Polyacrylamidproben mit gleicher Ladung konnte der Zusammenhang von Gleichung 25 nicht bestätigt werden, was darauf hindeutet, dass sich diese beiden Substanzen in ihrer Konformation unterscheiden.

Bei kationisch modifizierten Polyethylenimininen wird die kritische Konzentration trotz ihrer vergleichsweise niedrigeren Molmassen schon bei recht kleinen Werten erreicht. Diese Polymere liegen in ihrer ursprünglichen Form verzweigt vor und bilden schon bei geringen Polymerkonzentrationen Verhängungsnetzwerke in der Lösung aus. Durch die Vernetzung kontrahieren diese nach

Salzzugabe, im Vergleich zu den anderen untersuchten Polymeren, nicht stark und somit steigt die kritische Konzentration nicht so stark an wie bei den kationischen Polyvinylaminen (Abbildung 47 und Tabelle 5).

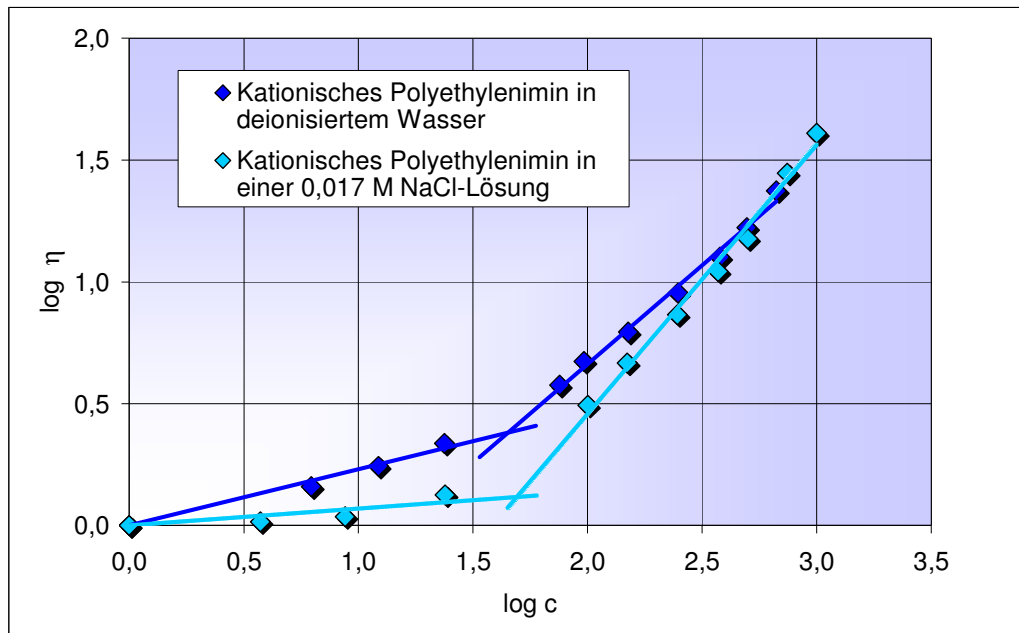


Abbildung 47: Vergleich des Viskositätsverlaufs von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von kationisch modifiziertem Polyethylenimin (LD: +6,5 mmol/g, LD: 1,2 Mio. g/mol) in verschiedenen Medien

Tabelle 5: Vergleich der kritischen Konzentrationen des untersuchten Polyethylenimins in destilliertem Wasser und in einer 0,017 M NaCl-Lösung

Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	$c_{kritisch}$ [mg/L]*	$c_{kritisch}$ [mg/L]**
+ 6,5	1,2 Mio.	39	49
*Medium: deionisiertes Wasser			
**Medium: 0,017 M NaCl-Lösung			

4.3 Bestimmung der Adsorptionsisothermen von geladenen Polymeren an Füll- und Faserstoffe

Die Adsorptionsisothermen kennzeichnen die Adsorption von Stoffen an Oberflächen. Für die Adsorption der verwendeten Polyelektrolyte an Füll- und Faserstoffe wird die Menge an Polymeren, die an die Oberflächen der Füll-

und Faserstoffe adsorbiert, ermittelt, indem man die genaue Konzentrationen der Polymerlösungen vor und nach der Untersuchung (nach der Gleichgewichtseinstellung) bestimmt und daraus mit Hilfe der spezifischen Oberfläche des Füll- und Faserstoffs die adsorbierte Menge pro Oberfläche berechnet (Gleichung 26).

$$m_{\text{ads}} = \frac{c_0 - c_{\text{GGW}}}{c_{\text{OF}} \cdot O_{\text{Spez}}} \quad \text{Gleichung 26}$$

Dabei ist:

c_0 = Ausgangskonzentration der Polymerlösung [mg/L]

c_{GGW} = Gleichgewichtskonzentration der Polymerlösung [mg/L]

m_{ads} = adsorbierte Polymermenge [mg/m²]

c_{OF} = Konzentration des Füll- bzw. Faserstoffs [g/L]

O_{Spez} = spezifische Füll- bzw. Faserstoffoberfläche [m²/g]

4.3.1 Vergleich der Analysenmethoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration

Die zur Verfügung stehenden Analysenverfahren für die synthetisch hergestellten Polyelektrolyte waren die Konzentrationsbestimmung mit dem TOC-Analysator und die HPLC-Methode im SEC-Modus nach vorheriger Konzentrationseichung. Die Ergebnisse der Analysen für zwei Adsorptionsisothermen sind in den Abbildung 48 bis Abbildung 50 vergleichend dargestellt.

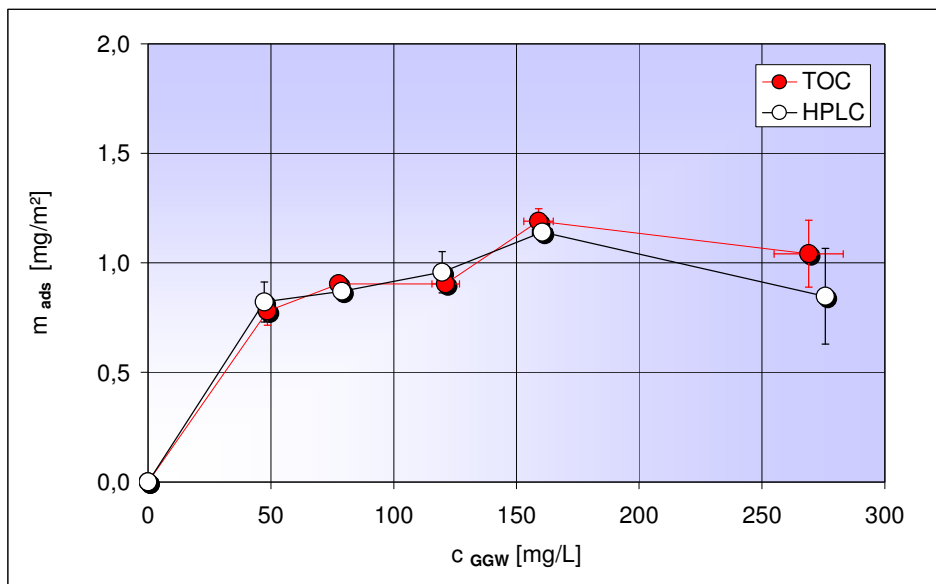


Abbildung 48: Vergleich der Analysenmethoden HPLC und TOC zur Bestimmung der Konzentration der Polymerlösung während des Adsorptionsexperiments. Aufgetragen sind die adsorbierten Mengen und die Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorption von c-PVAm (MW: 950.000 g/mol, LD: +4 mmol/g) an Kaolin

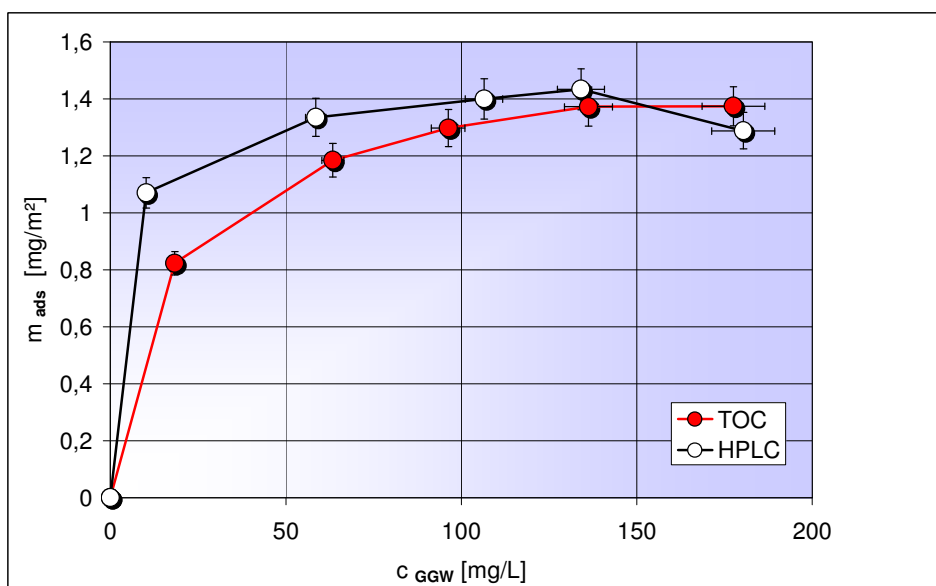


Abbildung 49: Vergleich der Analysenmethoden HPLC und TOC zur Bestimmung der Konzentration der Polymerlösung während des Adsorptionsexperiments. Aufgetragen sind die adsorbierten Mengen und die Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorption von c-PEI (MW: 1,2 Mio. g/mol, LD: +6,5 mmol/g) an Kaolin

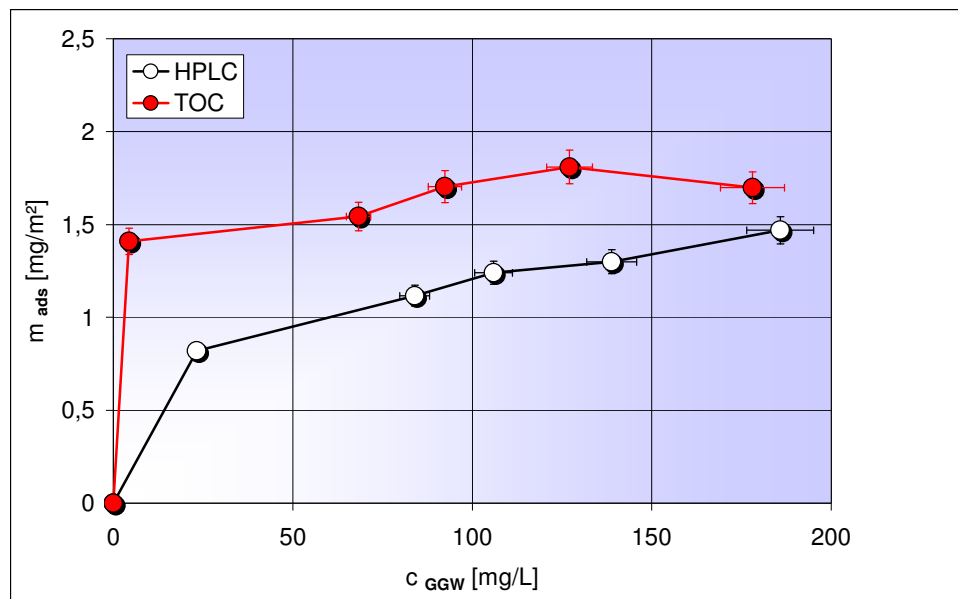


Abbildung 50: Vergleich der Analysenmethoden HPLC und TOC zur Bestimmung der Konzentration der Polymerlösung während des Adsorptionsexperiments. Aufgetragen sind die adsorbierten Mengen und die Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyvinylamin (MW: 1,5 Mio. g/mol, LD: +4 mmol/g) an Zellstoff

Der Vergleich zeigt, dass die Ergebnisse der TOC- und der HPLC-Untersuchungen bei den mineralischen Adsorbentien relativ gut übereinstimmen, es aber doch, insbesondere bei Zellstofffasern als Substrat, Abweichungen voneinander gibt. Die Proben, die mit der HPLC untersucht wurden, müssen zuvor über ein Mikrofilter filtriert werden, um die kleinsten Füll- bzw. Faserstoffe zu entfernen, da sonst die Säule der HPLC verstopft. Bei dieser Filtration können Polymere auch am Filtermaterial adsorbieren oder sie passen nicht durch die Filterporen hindurch, was eine geringere Konzentration der Probe hervorruft, somit die adsorbierte Menge scheinbar steigert und einen relativ großen Fehler hervorruft, der natürlich auch von der Größe und den Eigenschaften des Polymeren abhängt. Deshalb ist die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration nach der TOC-Analysemethode geeigneter, da dort kein zusätzlicher Filtrationsschritt nötig wird.

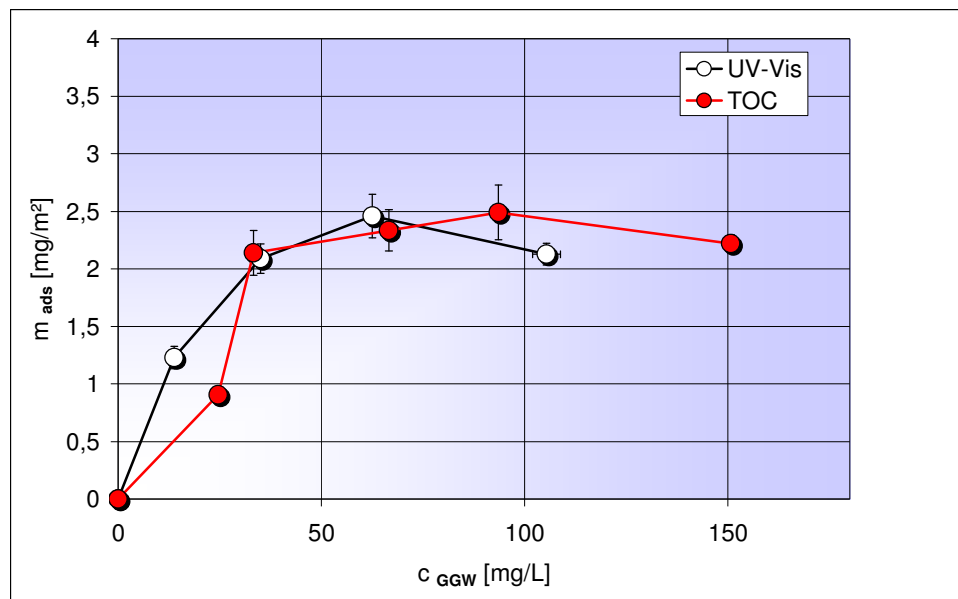


Abbildung 51: Vergleich der Analysemethoden UV-Vis und TOC zur Bestimmung der Konzentration der Stärkelösung während des Adsorptionsexperiments. Aufgetragen sind die adsorbierten Mengen und die Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorption von anionischer Stärke (LD :-0,37 mmol/g) an Kaolin

Die zwei Stärken lassen sich nicht mit Hilfe der HPLC- Methode analysieren, da ihr Molekulargewicht deutlich über dem der synthetisch hergestellten Polyelektrolyte liegt und die Chromatographiesäule verstopfen würde. Deshalb wurde als zweites Analysenverfahren die UV-Vis-Spektroskopie verwendet. Die Proben wurden mit einer Kaliumtrijodid-Lösung blau angefärbt und dann mit einem UV-Vis-Spektrometer vermessen. Für anionische Stärke lassen sich die Ergebnisse der Messmethoden UV-Vis und TOC gut vergleichen.

Bei der Bestimmung der Isotherme der Adsorption von kationischer Stärke an Zellstoff stimmen die Ergebnisse der zwei Messmethoden nicht mehr überein (Abbildung 52). Die Messwerte, die aus der UV-Vis-Spektroskopie herrühren, liegen deutlich höher als die durch die TOC erhaltenen Ergebnisse. Dieser Unterschied beruht auf einem Messartefakt: Während der Messung mit dem TOC-Spektrometer fielen aus der klaren blauen Lösung plötzlich blaue Flocken aus, die zu einer Trübung der Lösung führten und somit das Messergebnis verfälschten.

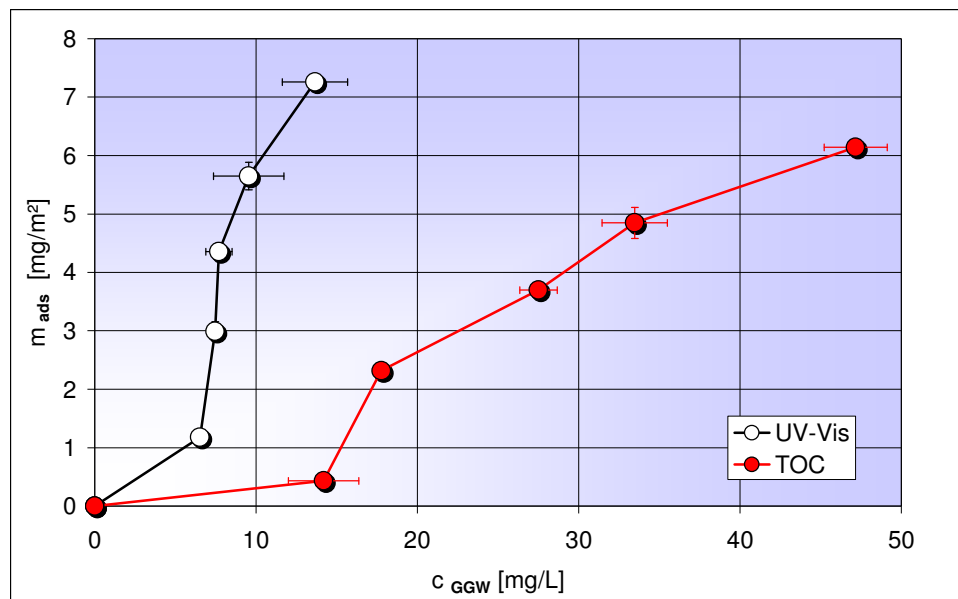


Abbildung 52: Vergleich der Analysenmethoden UV-Vis und TOC zur Bestimmung der Konzentration der Polymerlösung während des Adsorptionsexperiments. Aufgetragen sind die adsorbierten Mengen und die Gleichgewichtskonzentrationen der Adsorption von kationisch modifizierter Stärke an Zellstoff

Somit kommt als geeignetes Analysensystem nur die Messung mit dem Total-Organic-Carbon Analyser in Frage, das für alle Polymere verwendet werden kann und auch das kostengünstigste Analysenverfahren darstellt.

4.3.2 Auswertung der Elugramme - Adsorbierter Polymeranteil

Bei den HPLC-Untersuchungen wurden Polymerproben vor und nach der Adsorption an die jeweilige Füll- bzw. Faserstoffoberfläche untersucht. An der Form des Peaks und an der Lage des Maximums sollte sich zeigen, welcher Anteil des Polymeren, also eher die länger-kettigen Anteile oder kürzeren Anteile des Polymeren, sich an die Oberfläche anlagern. Bei der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyvinylamin an Cellulose zeigt sich in Abbildung 53, dass sich das Peakmaximum minimal sich in Richtung höherer Elutionsvolumina verschiebt und die Schulter des Peaks, die sich bei hohen Elutionsvolumina befindet, verschwindet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Elutionskurve des nicht adsorbierten Anteils auf die Ausgangskonzentration hochgerechnet (grüne Kurve in Abb. 53). Die Molmassenverteilung des nicht adsorbierten Polymeren ist etwas enger, was darauf hindeutet, dass einerseits die höhermolekularen Anteile als auch

niedermolekulare Anteile bevorzugt adsorbiert werden. Dies wäre durchaus denkbar, da die Cellulose-Faser eine große Oberfläche aufweist, an der Makromoleküle direkt adsorbiert werden können, andererseits aber auch wegen ihrer fibrillären Morphologie als Gel wirkt. Dadurch kann Cellulose sowohl nach einem reinen Adsorptionsmodus als auch nach einem Penetrationsmodus wechselwirken. Insgesamt tritt keine besonders ausgeprägte Affinität des Zellstoffs zu einer bestimmten Polymerfraktion in Erscheinung.

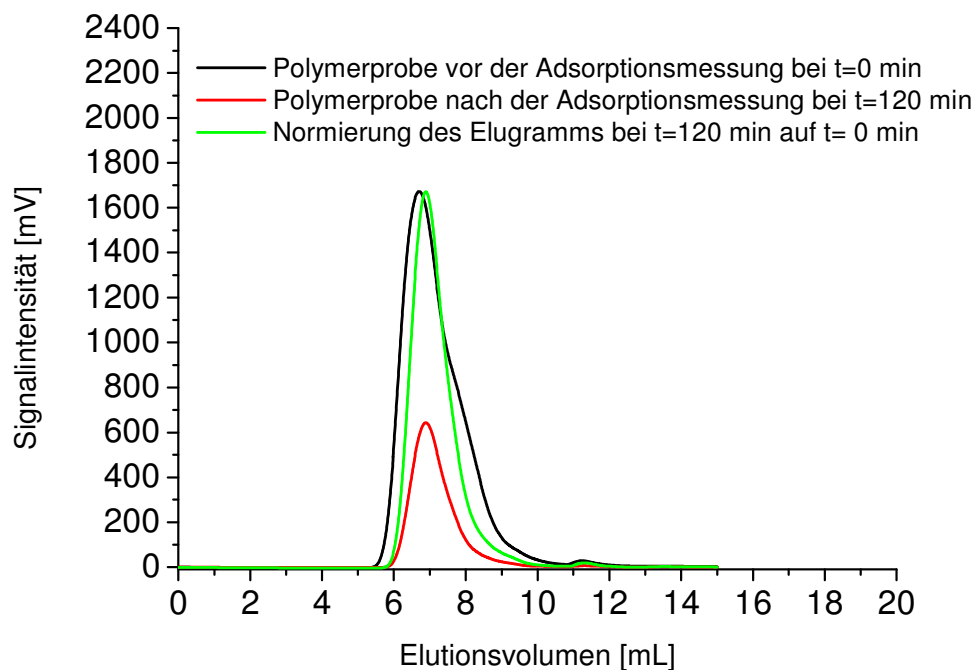


Abbildung 53: Elugramme des Adsorptionsversuchs von kationisch modifiziertem Polyvinylamin (MW: 950000 g/mol, LD: +4 mmol/g) an Zellstoff in einer 0,017 M Natriumchloridlösung. Die Startpolymerkonzentration beträgt 250 mg/L

Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich auch für die Adsorption von kationischem Polyacrylamid an Zellstoff (Abbildung 54).

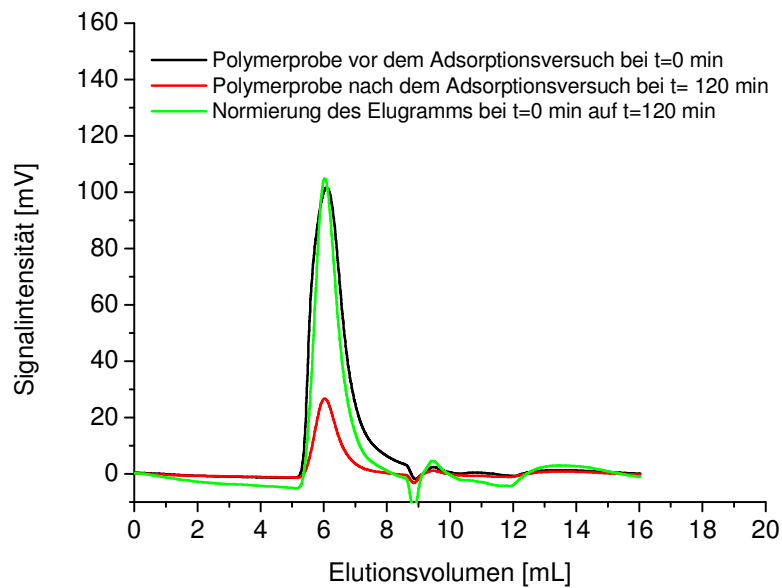


Abbildung 54: Elugramme des Adsorptionsversuchs von kationisch modifiziertem Polyacrylamid (MW: 7 Mio. g/mol, LD: +1,1 mmol/g) an Zellstoff in einer 0,017 M Natriumchloridlösung. Die Startpolymerkonzentration beträgt 250 mg/L

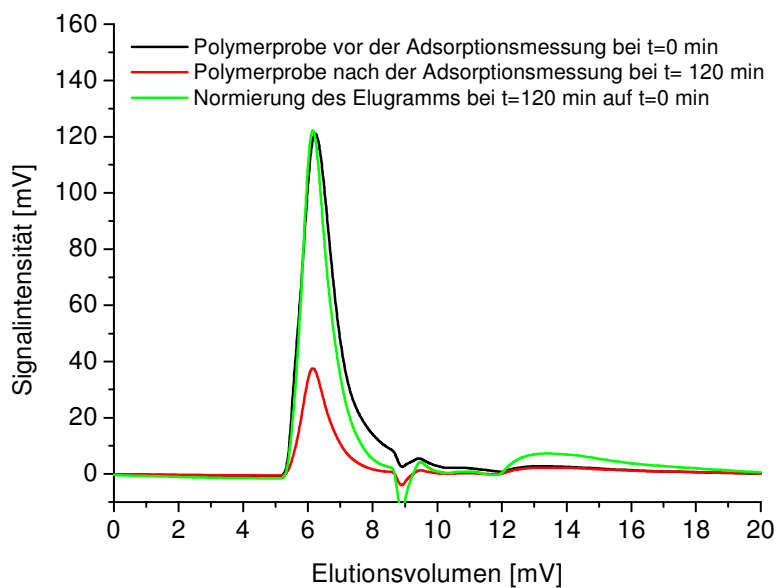


Abbildung 55: Elugramme des Adsorptionsversuchs von anionisch modifiziertem Polyacrylamid (MW: 7 Mio. g/mol, LD: -0,6 mmol/g) an Kaolin in einer 0,017 M Natriumchloridlösung. Die Startpolymerkonzentration beträgt 250 mg/L

An Kaolin adsorbieren größtenteils die Polymeranteile mit kleinem Molekulargewicht, wie in Abbildung 55 für die Adsorption von anionischem Polyacrylamid an Kaolin in der Verschmälerung der Peakschulter erkenntlich wird.

Dieses Ergebnis gilt auch für die Adsorption von kationisch modifizierten Polyvinylaminen (Abbildung 56 und Abbildung 57).

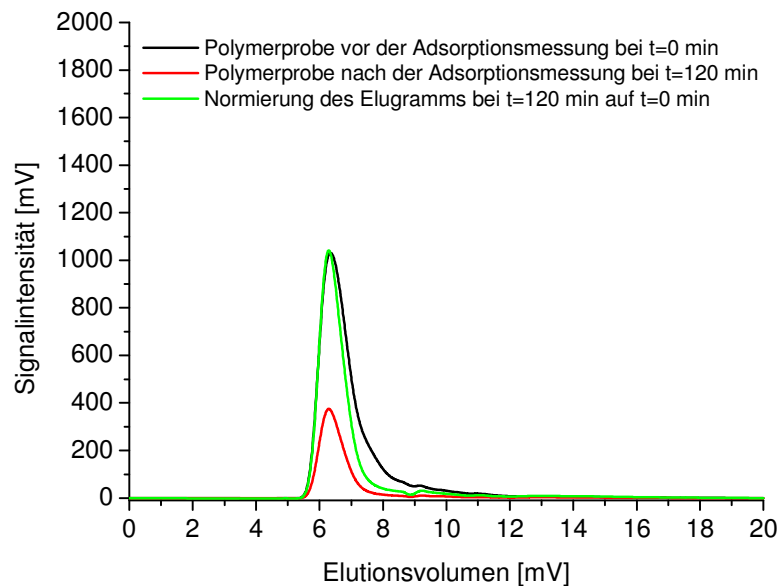


Abbildung 56: *Elutogramme des Adsorptionsversuchs von kationisch modifiziertem Polyvinylamin (MW: 520.000 g/mol, LD: +4 mmol/g) an Kaolin in einer 0,017 M Natriumchloridlösung. Die Startpolymerkonzentration beträgt 250 mg/L*

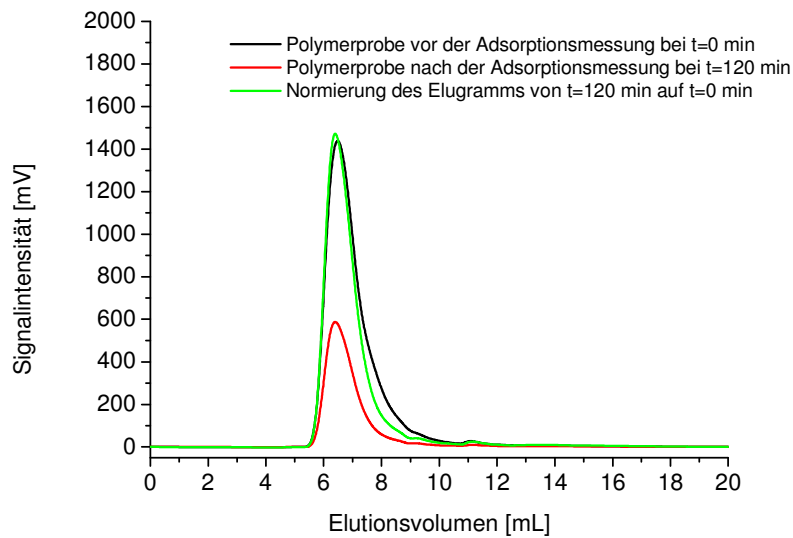


Abbildung 57: Eluogramme des Adsorptionsversuchs von kationisch modifiziertem Polyvinylamin (MW: 1,5 Mio. g/mol, LD: +4 mmol/g) an Kaolin in einer 0,017 M Natriumchloridlösung. Die Startpolymerkonzentration beträgt 250 mg/L

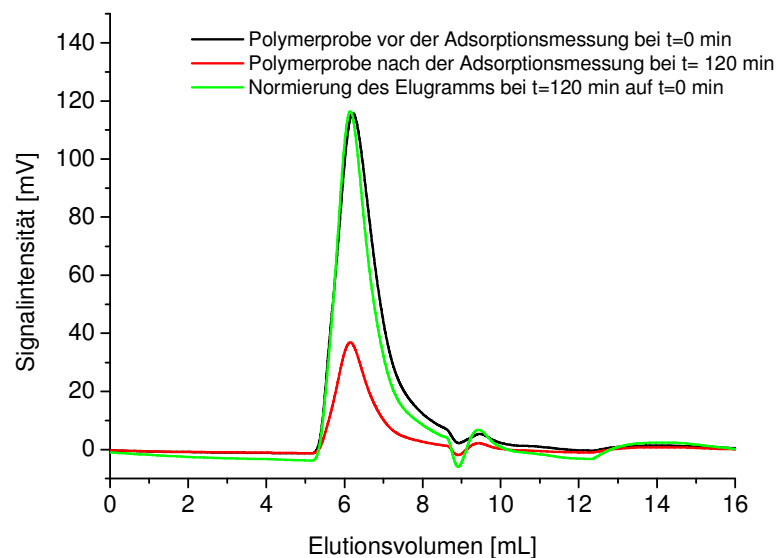


Abbildung 58: Eluogramme des Adsorptionsversuchs von anionisch modifiziertem Polyacrylamid (MW: 7 Mio. g/mol, LD: -0,6 mmol/g) an CaCO_3 in einer 0,017 M Natriumchloridlösung. Die Startpolymerkonzentration beträgt 250 mg/L

Bei Calciumcarbonat ist ebenfalls eine geringfügig bevorzugte Adsorption der kurzkettigeren Polymerfraktion erkennbar (Abbildung 58).

4.3.3 Kinetik der Adsorption von geladenen Polymeren an Füll- und Faserstoffe

Mit Hilfe der Flüssigchromatographie lassen sich auch die zeitlichen Verläufe der Polyelektrolytadsorption an Füll- und Faserstoffe verfolgen. Dazu wurden Polymerproben nach unterschiedlichen Behandlungszeiten der Füllstoff-Polymer- bzw. Faserstoff-Polymer-Suspension entnommen und mit Hilfe der HPLC und einem UV-Vis-Detektor untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Adsorptionsprozess nach zwei Stunden beendet ist und sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption von Polymeren an der untersuchten Oberfläche einstellt. Beispiele sind in Abbildung 59 bis Abbildung 65 gezeigt.

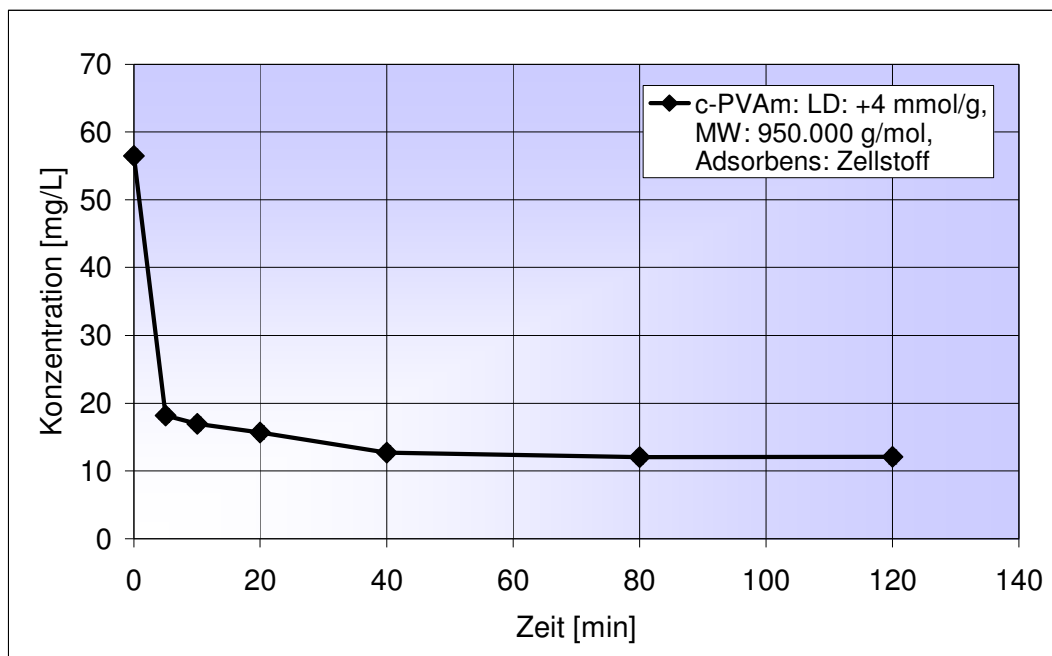


Abbildung 59: Zeitverlauf der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyvinylamin an Zellstoff in einer 0,017 M NaCl-Lösung (Änderung der Konzentration der Überstandslösung mit der Zeit)

In Abbildung 59 bis Abbildung 61 sind die zeitlichen Verläufe der Adsorption von kationischem Polyvinylamin an alle drei untersuchten Substrat-Oberflächen als Konzentrationsabnahme der Überstandslösung mit der Zeit aufgetragen. Auffallend ist hier, dass nach schon einer Minute der größte Anteil des gelösten Polymeren von den Oberflächen adsorbiert ist. Ein kleinerer Anteil wird im Laufe von 2 Stunden adsorbiert, bis sich ein

Adsorptionsgleichgewicht einstellt.

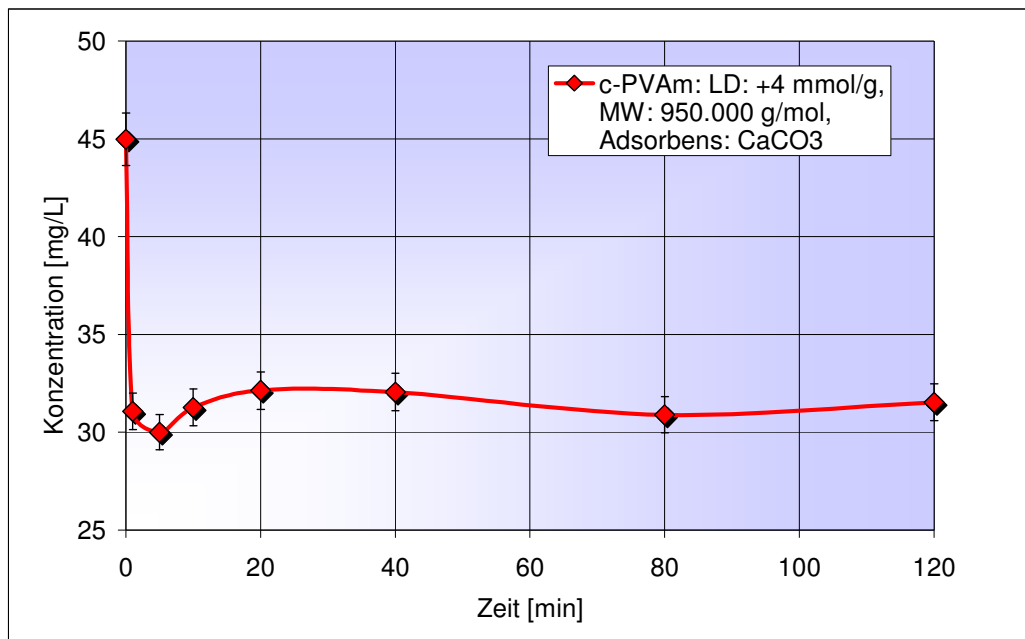


Abbildung 60: Zeitverlauf der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyvinylamin an CaCO_3 in einer 0,017 M NaCl-Lösung (Änderung der Konzentration der Überstandslösung mit der Zeit)

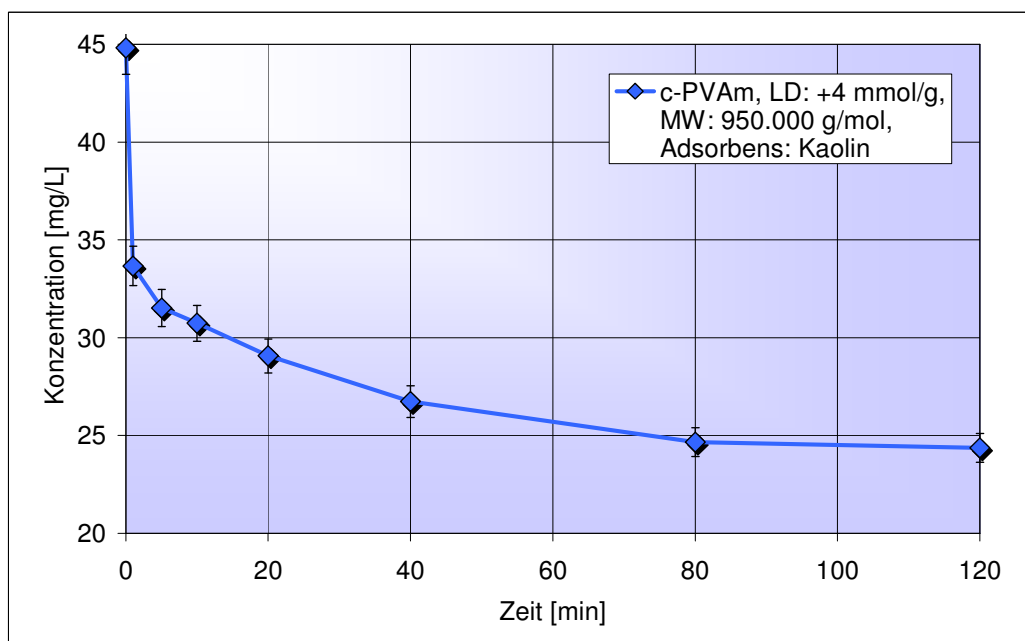


Abbildung 61: Zeitverlauf der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyvinylamin an Kaolin in einer 0,017 M NaCl-Lösung (Änderung der Konzentration der Überstandslösung mit der Zeit)

Zellstoff adsorbiert ebenfalls nach einer Minute die größte Menge des sich in Lösung befindlichen kationisch modifizierten Polyethylenimins (Abbildung 62).

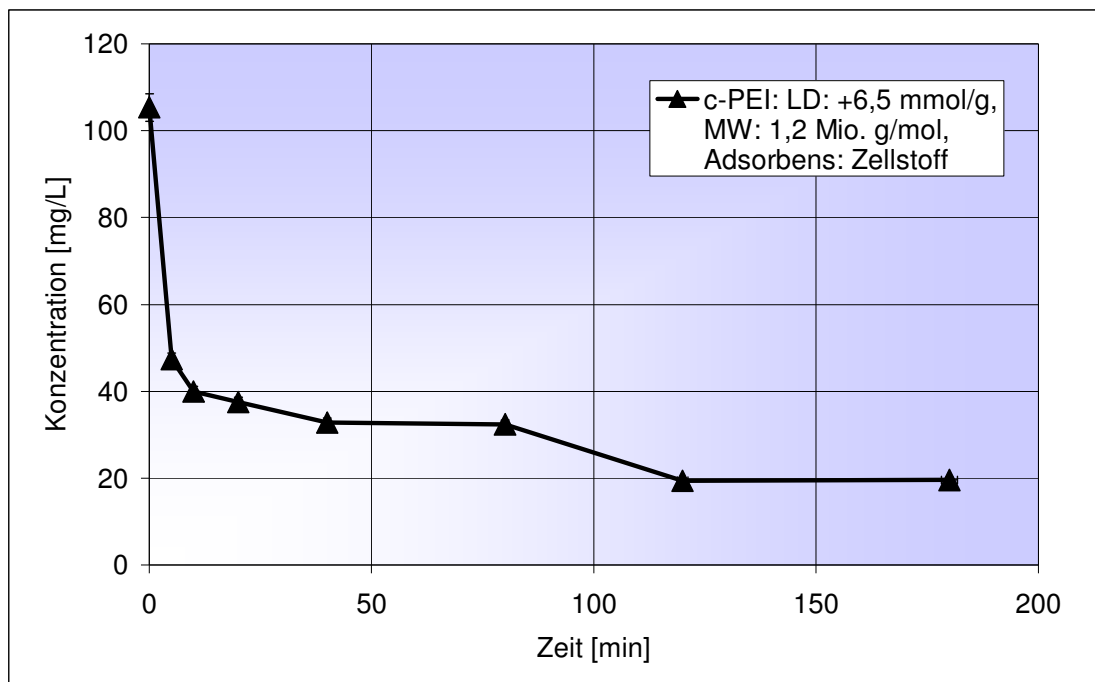


Abbildung 62: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von kationisch geladenem Polyethylenimin an Zellstoff in einer 0,017 M NaCl-Lösung (Änderung der Konzentration der Überstandlösung mit der Zeit)

Bei der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyacrylamid wird von den Oberflächen anfänglich nur ein kleiner Teil des Polymeren adsorbiert. Erst nach zwei Stunden stellt sich ein Gleichgewicht ein (Abbildung 63 bis Abbildung 65).

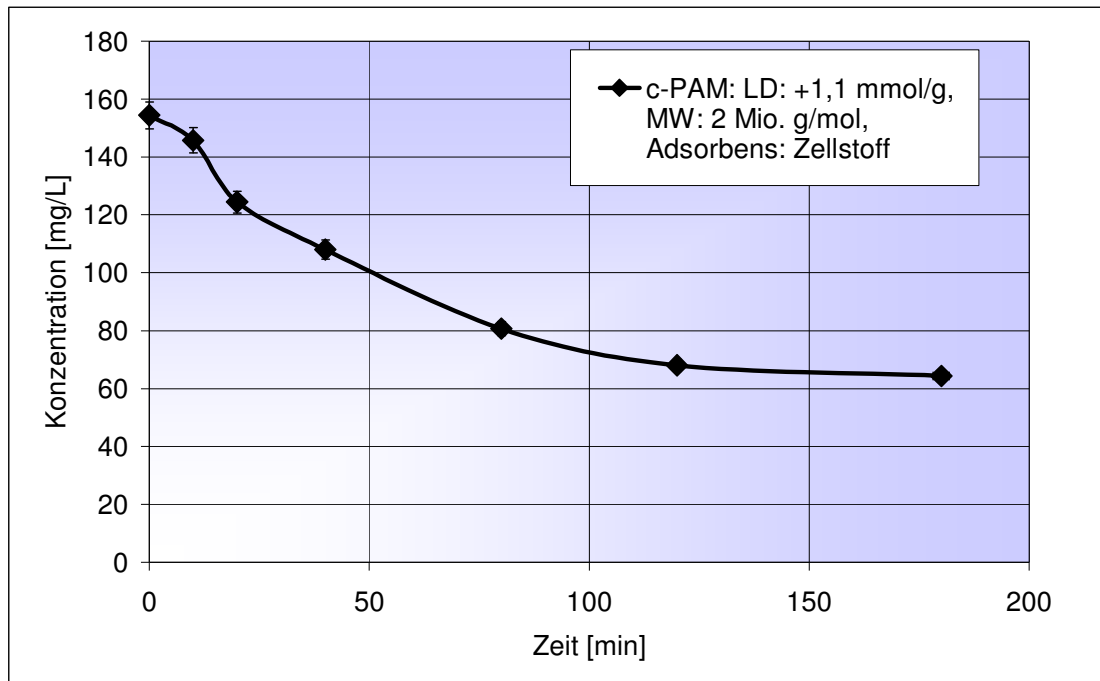


Abbildung 63: Zeitverlauf der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyacrylamid an Zellstoff in einer 0,017 M NaCl-Lösung (Änderung der Konzentration der Überstandlösung mit der Zeit)

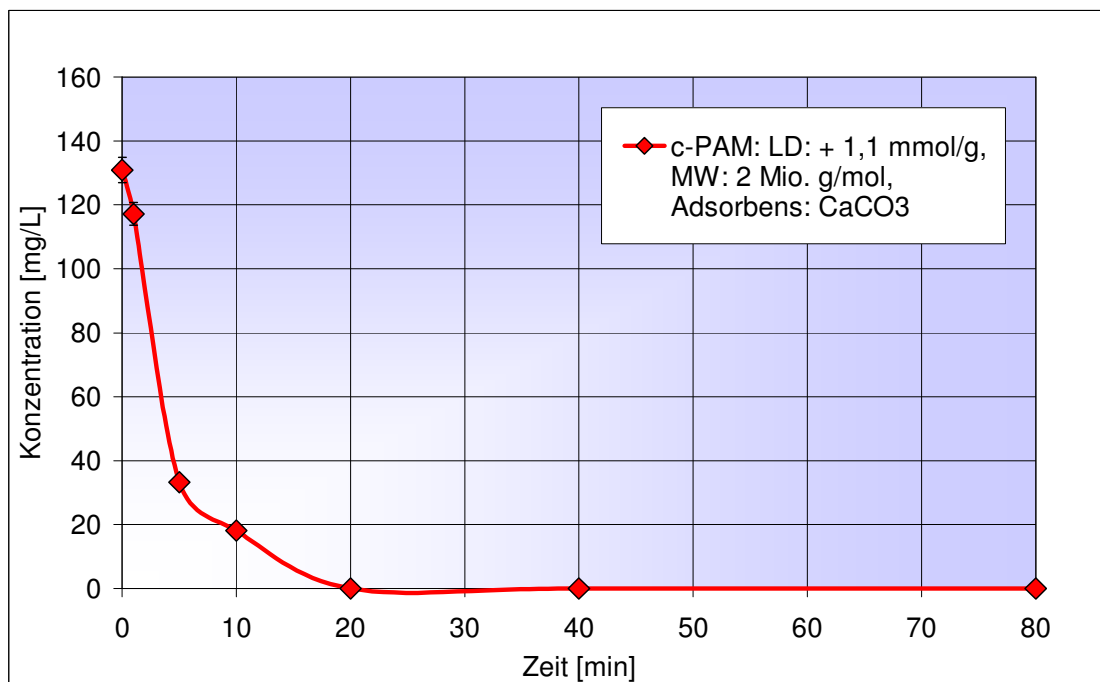


Abbildung 64: Zeitverlauf der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyacrylamid an CaCO₃ in einer 0,017 M NaCl-Lösung (Änderung der Konzentration der Überstandlösung mit der Zeit)

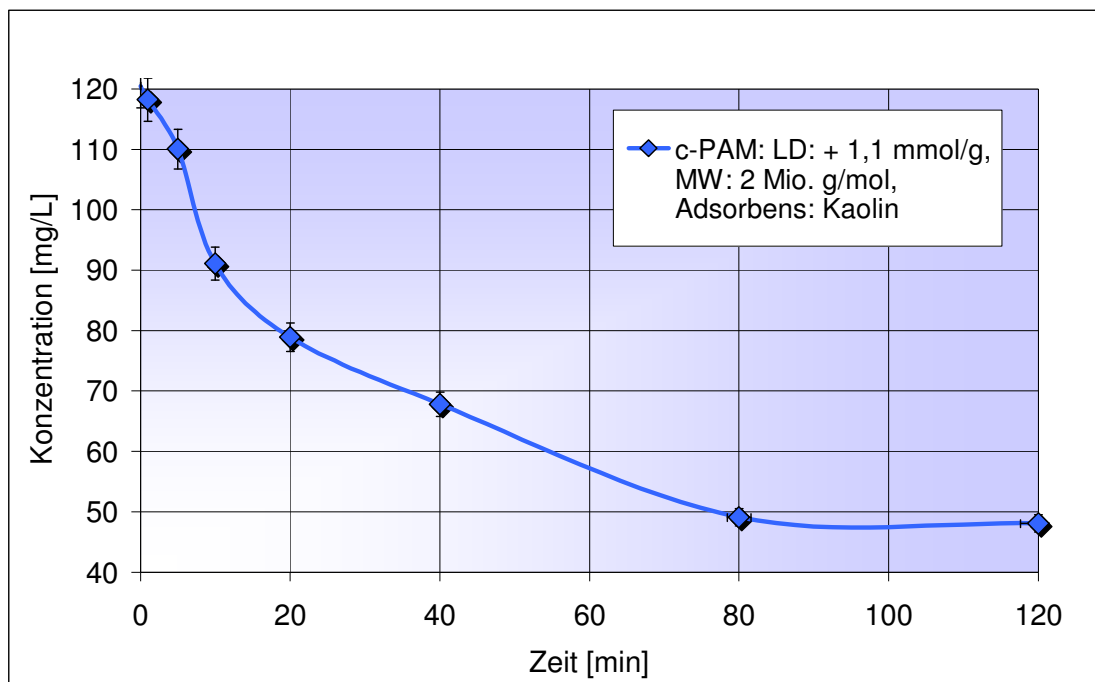


Abbildung 65: Zeitverlauf der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyacrylamid an Kaolin in einer 0,017 M NaCl-Lösung (Änderung der Konzentration der Überstandlösung mit der Zeit)

Bei allen diesen Untersuchungen konnte man eine mehr oder weniger ausgeprägte 2-Phasen-Kinetik unterscheiden. Eine schnelle Initialadsorption wird durch eine langsamer verlaufende weitere Adsorptionsphase gefolgt. Die zweite Phase könnte einen langsamen Diffusionsprozess an der Substratoberfläche widerspiegeln, währenddessen sich die Makromoleküle an der Oberfläche gleichmäßiger packen und damit der zur Verfügung stehende Platz besser ausgenutzt wird.

4.3.4 Bestimmung der Adsorptionsisothermen für geladene Polymere

Um für die industrielle Anwendung nützliche Aussagen herleiten zu können, ist es generell wichtig, dass bei der Adsorptionsbestimmung die in der Papiermaschine herrschenden Bedingungen weitgehend erfüllt sind, wie z.B. die Schergeschwindigkeit von etwa 1000 U/min und die Temperatur, die bei Betriebsbedingungen bei 25 °C lag. Die praxisnahen Materialien, die zur Adsorptionsbestimmung zur Verfügung standen, waren ein gemahlenes Calciumcarbonat mit einer spezifischen Oberfläche von 6,0 m²/g, ein Kaolin mit einer spezifischen Oberfläche von 14,29 m²/g und ein handelsüblicher

Nadelsulfitzellstoff mit einem Mahlgrad von 40 °SR und einer spezifischen Oberfläche von 5,0 m²/g. Die spezifische Oberfläche der Füllstoffe wurde mit Hilfe der BET-Adsorptionsmethode und die des Faserstoffs mit Hilfe der Pullmac-Messung bestimmt. Bei der Pullmac-Methode erhält man allerdings nur die äußere umströmbare Oberfläche und erfasst nicht die innere Porenoberfläche, die einen erheblichen Teil der Faseroberfläche darstellt.

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden von den untersuchten Polymeren jeweils wässrige Polymerlösungen mit und ohne Neutralsalz (NaCl) in verschiedenen Konzentrationen von 0 – 250 mg/L hergestellt, über Nacht gerührt und am nächsten Tag zu einer Füll- bzw. Faserstoffsuspension zugegeben und gerührt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden wiederum Polymerproben der Suspensionen entnommen und auf ihren Gehalt an Polymeren mit der jeweiligen Analysenmethode untersucht.

Als Ergebnis der Messungen erhält man die jeweilige für die Oberfläche und das jeweilige untersuchte Polymer spezifische Adsorptionsisotherme (Abbildung 66). Mit Hilfe des Computerprogramms Excel und der Solverfunktion wird mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die am besten passende Adsorptionsisotherme bestimmt und mit Hilfe der angepassten mathematischen Funktion die Ausgleichs-Adsorptionsisotherme errechnet und im Diagramm dargestellt.

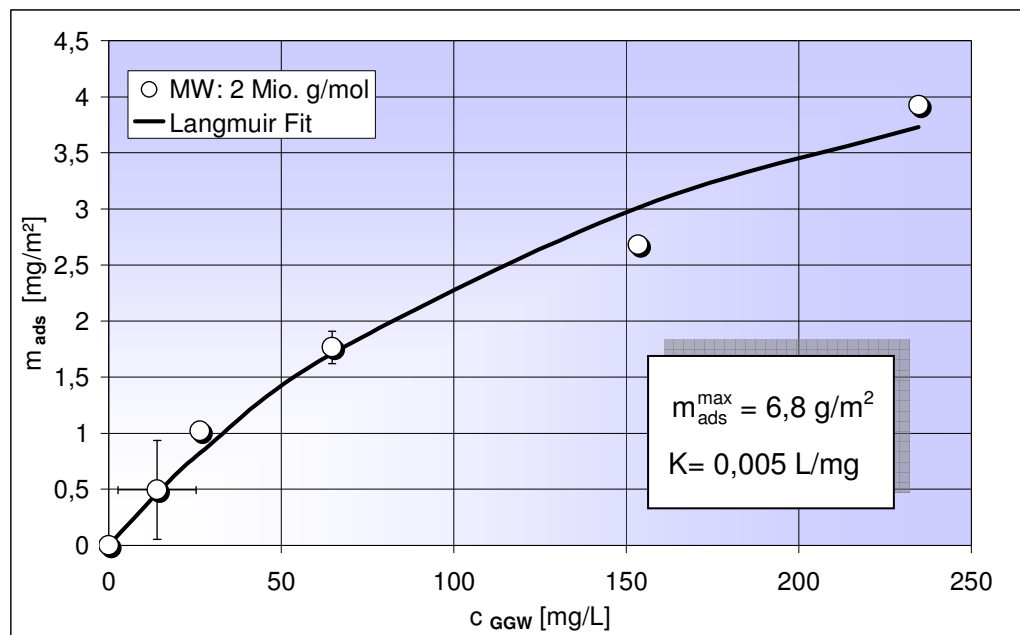


Abbildung 66: Isotherme für die Adsorption von kationischem Polyacrylamid (LD: +1,1 mmol/g) an CaCO_3

Für die Berechnung der Adsorptionsisotherme wurde, in den Fällen, in denen dies nach visueller Beurteilung sinnvoll erschien, die Gleichung der Langmuir-Isotherme herangezogen (Gleichung 27):

$$m_{\text{ads}} = \frac{m_{\text{ads}}^{\text{max}} \cdot K \cdot c_{\text{GGW}}}{1 + K \cdot c_{\text{GGW}}} \quad \text{Gleichung 27}$$

Aus der Auftragung der Adsorptionsisothermen lassen sich wichtige Parameter wie die Gleichgewichtskonstante K , die ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung des Polymeren mit dem Substrat darstellt, und die maximal adsorbierbare Menge $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ bestimmen. Die Langmuir-Isotherme wurde bevorzugt für die untersuchten Polymere und Füllstoffe herangezogen, weil ihre Funktion in der Regel sehr gut mit den Messwerten übereinstimmt.

In Abbildung 67 sind die Isothermen der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyethylenimin in deionisiertem Wasser an die drei untersuchten Oberflächen gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Cellulose die größte Affinität zum c-PEI hat, gefolgt von Kaolin. Die kleinste Affinität zeigt das CaCO_3 . Die Isotherme für die Adsorption des c-PEI an den Zellstoff weicht allerdings vom Langmuir-Typ ab und zeigt im gemessenen

Konzentrationsbereich einen pseudolinearen Verlauf. In diesem Bereich adsorbiert c-PEI kontinuierlich an die Zellstoff-Oberfläche, ohne dass eine Sättigung der Oberfläche erfolgt (rote Messpunkte).

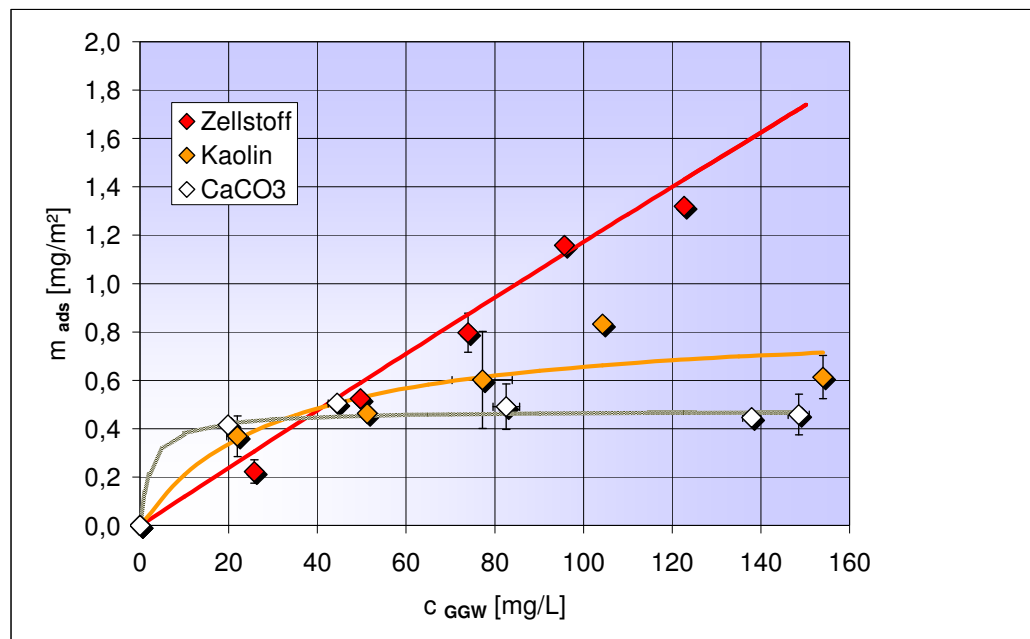


Abbildung 67: Vergleich der Isothermen der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyethylenimin an Zellstoff, Kaolin und Calciumcarbonat. Messung aus deionisiertem Wasser

Setzt man Neutralsalz dem Reaktionsmedium hinzu, so wird normalerweise an den untersuchten Oberflächen eine größere Menge an Polymer adsorbiert, was in Abbildung 68 gezeigt ist. Durch die Zugabe von 0,017 mol/L Natriumchlorid wird von der Kaolin- als auch von der Zellstoff-Oberfläche fast das Doppelte der Polymermenge adsorbiert als aus deionisiertem Wasser. Dies lässt sich leicht erklären: Die zusätzlichen Ionen in der Polymerlösung schirmen die gleichnamigen Ladungen entlang einer Polymerkette und zwischen den einzelnen Polymeren ab und es kommt zu einer Knäuelkontraktion, da sich die gleichnamigen Ladungen entlang der Polymerkette nicht mehr so sehr voneinander abstoßen. Es können somit mehr kleinere Polymerknäuel mit höherer Segmentdichte von den Oberflächen adsorbiert werden als große Polymerknäuel.

Bei der Adsorption von c-PEI an Calciumcarbonat lässt sich die Änderung der adsorbierten Polymermenge mit steigender Salzkonzentration nicht beobachten.

Die folgenden Diagramme zeigen die Messergebnisse der Adsorption der geladenen polymeren Papieradditive an Füll- und Faserstoffen aus einer Salzlösung, die eine Leitfähigkeit von 2000 μS aufweist, und die mit Hilfe der Langmuir-Gleichung berechneten Adsorptionsisothermen.

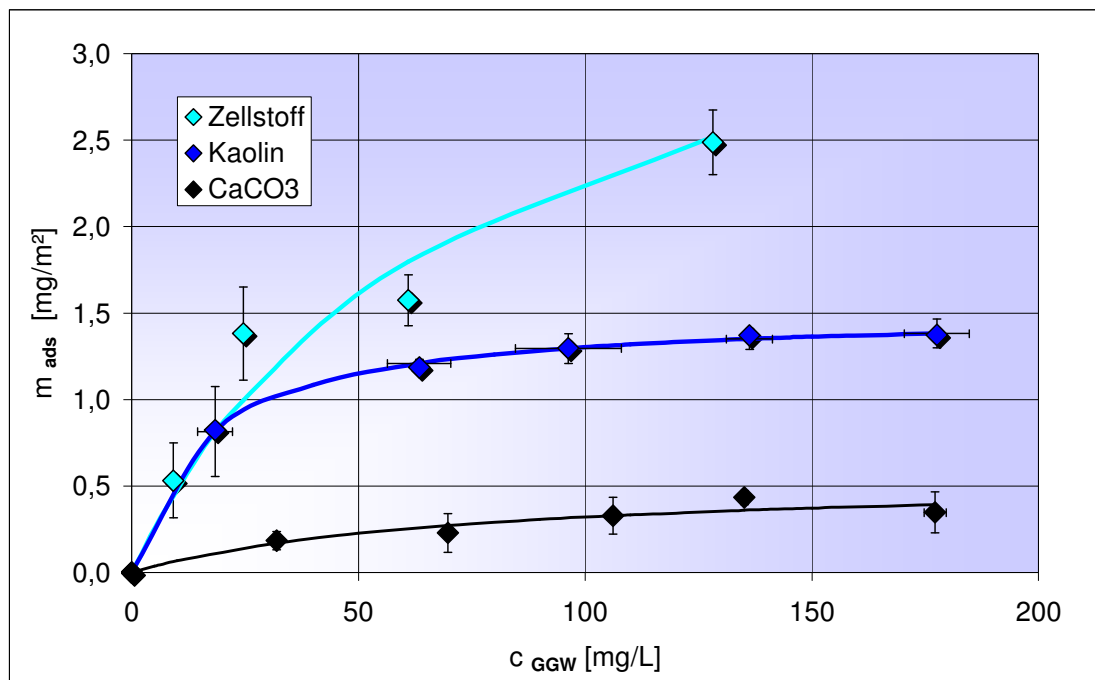


Abbildung 68: Vergleich der Isothermen der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyethylenimin an Zellstoff, Kaolin und Calciumcarbonat. Messung erfolgte in einer 0,017 M NaCl-Lösung

Die Messergebnisse der Adsorption von c-PEI an Zellstoff weichen auch hier auch leicht von den berechneten Werten der Langmuir-Isotermen (rote Kurve) ab. Vergleicht man nun die Ergebnisse der Adsorption mit den Viskositätsuntersuchungen von c-PEI, so zeigt sich, dass sich ab der kritischen Konzentration von 39 mg/L in deionisiertem Wasser und ab 49 mg/L in Salzlösung das c-PEI Verhängungsnetzwerk ausbildet (Abbildung 47). Diese Assoziate können dann wegen der hohen Affinität der Cellulose zum c-PEI an die Oberfläche adsorbieren.

4.3.5 Adsorption an Calciumcarbonat

Das verwendete CaCO_3 hat eine spezifische Oberfläche von 6 m^2/g , die mit Hilfe der BET-Methode ermittelt wurde, und eine wirksame Ladungsdichte von +0,007 mmol/g in einer 0,017 M NaCl-Lösung.

In Abbildung 69 sind die Adsorptionsisothermen für die Adsorption von kationischem Polyacrylamid an CaCO_3 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Polymere mit kleinerem Molekulargewicht in größerer Menge von CaCO_3 adsorbiert wird als das c-PAM's mit höherem Molekulargewicht.

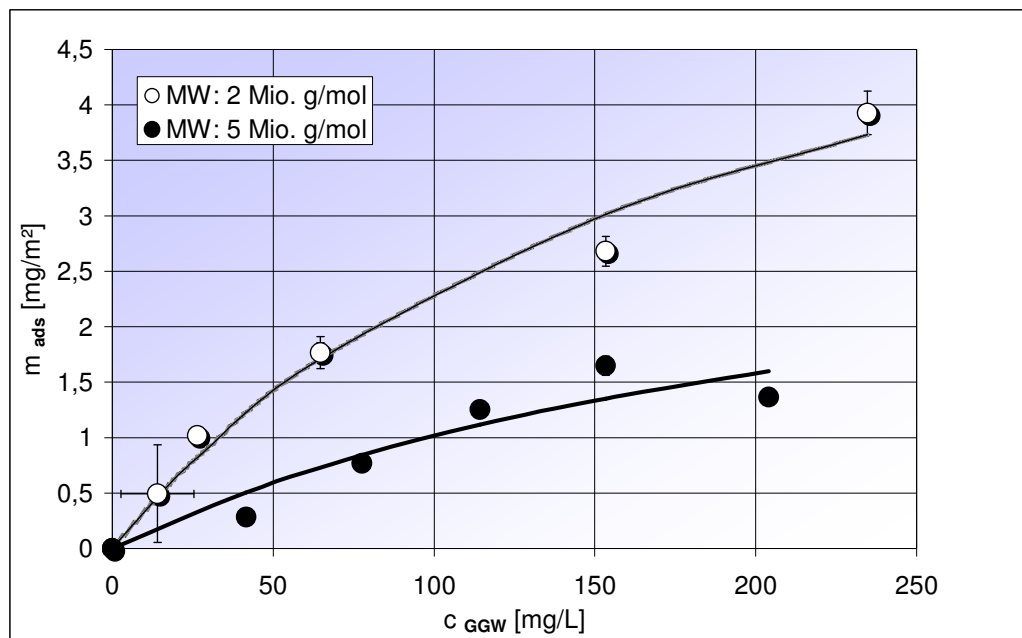


Abbildung 69: Isothermen für die Adsorption von gleich stark kationisch modifizierten Polyacrylamiden (LD: +1,1 mmol/g) mit unterschiedlichen Molekulargewichten an eine CaCO_3 -Oberfläche

Bei der Adsorption von verschieden stark anionisch modifizierten Polyacrylamiden zeigt sich, dass die Polymere mit niedriger anionischer Ladung mit einer größeren Menge vom CaCO_3 adsorbiert werden als die mit hoher Ladungsdichte (Abbildung 70). Vergleicht man die Isothermen in Abbildung 69 und Abbildung 70 miteinander so kann man erkennen, dass die adsorbierten Mengen für die Adsorption der Polymere mit hohem Molekulargewicht (MW= 7 Mio. g/mol) deutlich geringer sind als die adsorbierten Mengen für die Adsorption von Polyacrylamiden mit kleiner Molmasse.

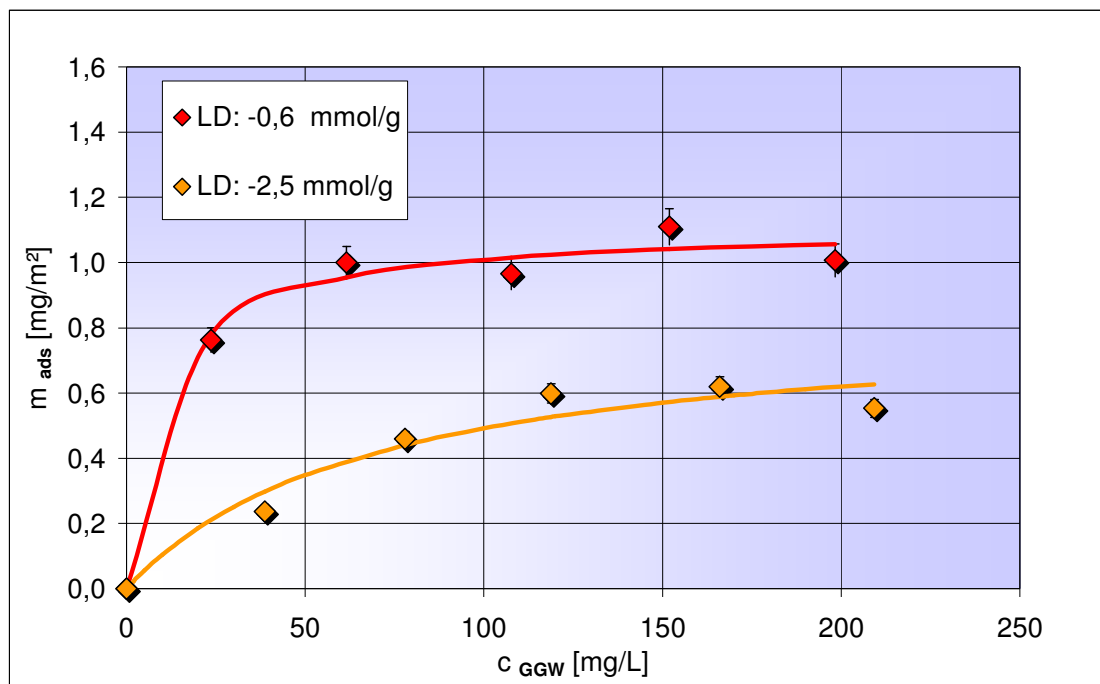


Abbildung 70: Isothermen der Adsorption von unterschiedlich stark anionisch modifizierten Polyacrylamiden mit gleichem Molekulargewicht (MW: 7 Mio. g/mol) an Calciumcarbonat

Vergleicht man die Isothermen der Adsorption von kationischer und anionischer Stärke an die CaCO_3 -Oberfläche, so zeigt sich hier, dass die anionische Stärke mit einer höheren Menge als die kationische Stärke adsorbiert wird, was auf die elektrostatischen Kräfte zwischen dem Substrat und dem Adsorbens zurückgeführt werden kann (Abbildung 71). Die Adsorption von kationischen Polymeren kann über Wasserstoffbrückenbindung des quaternären Ammoniumions des Polymeren mit der Carbonatgruppe des Substrats erfolgen. Die anionischen Polymeren werden über elektrostatische Wechselwirkungen an die Calciumcarbonatoberfläche gebunden.

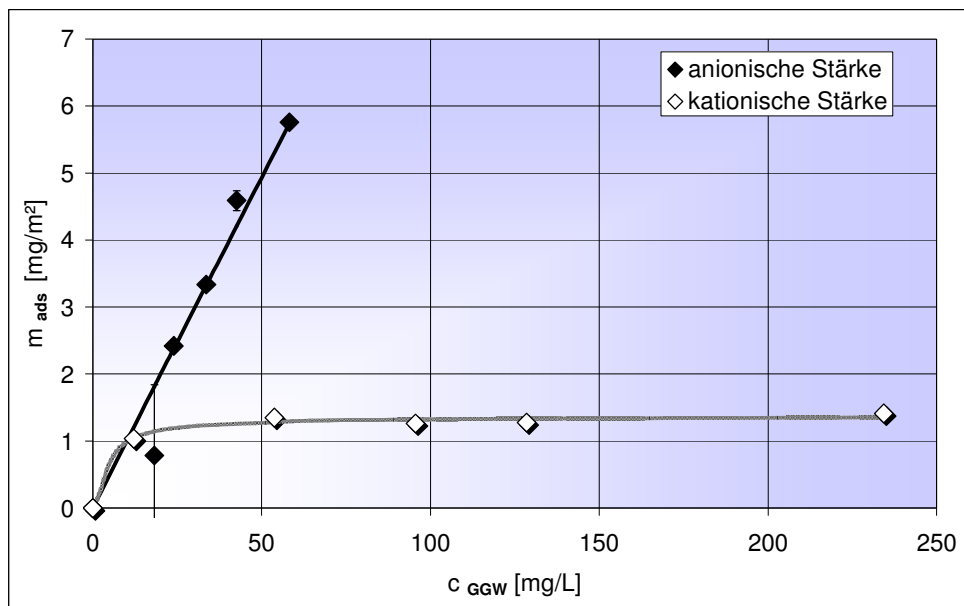


Abbildung 71: Vergleich der Isothermen für die Adsorption von anionischer und kationischer Stärke an Calciumcarbonat

In Tabelle 6 sind die Werte für K und $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ der gefitteten Langmuir-Adsorptionsisothermen von geladenen Polymeren an Calciumcarbonat zusammengestellt.

Tabelle 6: Ermittelte Gleichgewichtskonstanten und maximale adsorbierbare Mengen für die Adsorption von geladenen Polymeren an CaCO_3 in einer 0,017 M NaCl-Lösung

Oberfläche CaCO_3	Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	$m_{\text{ads, max}}$	K
a-Stärke	- 0,39	-	- ^{***}	-
c-Stärke	+ 0,94	-	1,38	0,26
c-PAM	+ 1,1	2 Mio.	6,8	0,0005
c-PAM	+ 1,1	5 Mio.	3,6	0,0004
PAM	0	7 Mio.	0,515	0,152
a-PAM	- 0,6	7 Mio.	1,1	0,11
a-PAM	- 2,5	7 Mio.	0,84	0,014
c-PEI	+ 6,5	1,2 Mio.	0,549	0,014

***pseudolinearer Verlauf

Die Gleichgewichtskonstante K ist für die Adsorption des c-PAMs mit kleinerer Molmasse größer als für das mit größerer Molmasse, also ist die Affinität des

Calciumcarbonats zu Polymeren mit kleinerer Kettenlänge höher. Vergleicht man K für die anionisch geladenen Polyacrylamide, so ist festzustellen, dass die niedriger geladenen anionischen Polymere einen höheren K -Wert, also eine höhere Affinität aufweisen als die hoch anionisch geladenen a-PAM-Proben. Insgesamt konnte hier festgestellt werden, dass die Adsorption vom Knäulvolumen, also vom Platzbedarf der Polymere abhängt.

4.3.6 Adsorption an Kaolin

Das verwendete Kaolin hat eine wirksame anionische Oberflächennettoladung von $-0,008$ mmol/g und eine spezifische Oberfläche von $14,29$ m²/g. In Abbildung 72 sind vergleichend die Isothermen der Adsorption von gleichstark kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichem Molekulargewicht an Kaolin dargestellt.

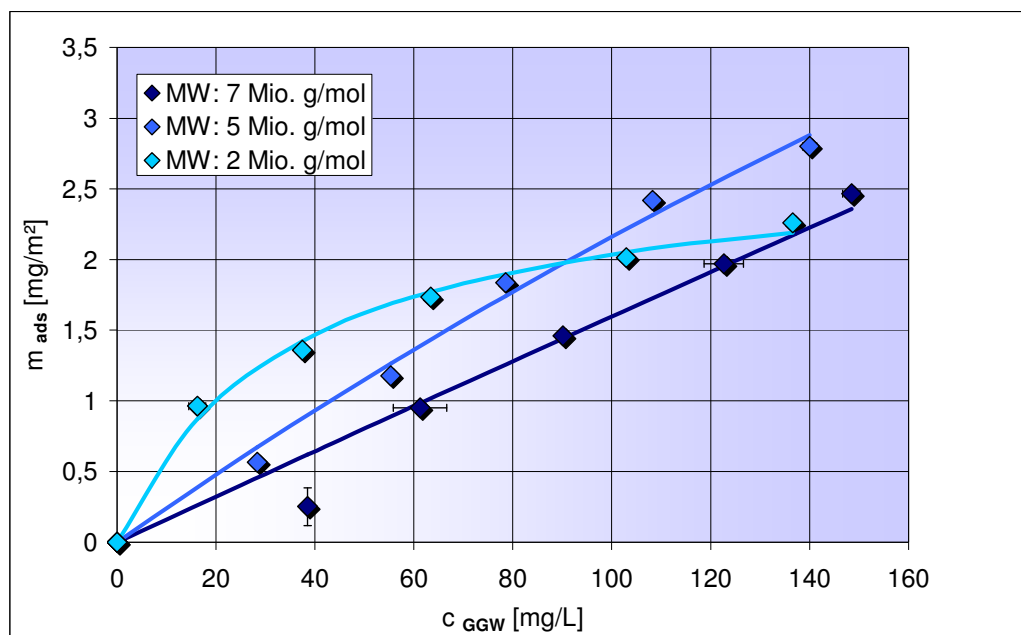


Abbildung 72: Isothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyacrylamiden (LD: $+1,1$ mmol/g) mit unterschiedlichen Molekulargewichten an Kaolin

Das c-PAM mit der kleinsten Molmasse von 2 Mio. g/mol zeigt die größte Affinität zur Kaolinoberfläche. Die Affinität an die Kaolinoberfläche ist beim c-PAM mit der größten Molmasse am geringsten. Die kationisch modifizierten Polyacrylamide mit kleinem Molekulargewicht und dementsprechend mit kleiner Knäuelgröße können mit mehreren Gruppen mit der Kaolinoberfläche

wechselwirken und mehr Bindungen als die größeren Spezies ausbilden. Da auf der Kaolinoberfläche nur begrenzt Platz für die Polymeren ist, müssen größere Polymerknäuel mit weniger Gruppen an die Oberfläche adsorbieren und Teile des Polymeren im Umgebungsmedium Wasser verbleiben. Sie ragen dann von der Kaolinoberfläche in Form von Schlaufen und Enden in die Suspension. Deshalb kann eine größere Masse des c-PAMs mit höherem Molekulargewicht adsorbiert werden. Sie zeigen jedoch im Vergleich zu den c-PAMs mit kleiner Molmasse eine geringere Affinität zur Kaolinoberfläche. Die Abweichung von der Form der Langmuir-Isothermen für Adsorption der c-PAM mit einer Molmasse von 5 und 7 Mio. g/mol kann auch mit der Assoziatbildung ab einer kritischen Konzentration von 90 mg/L bei c-PAM mit 7 Mio. g/mol bzw. ab 96 mg/L bei c-PAM mit 5 Mio. g/mol erklärt werden. Möglich wäre auch eine induzierte Gelbildung an der Oberfläche, da dort die lokale Konzentration an Polymeren höher ist als in der Bulkphase.

In Abbildung 73 sind die Isothermen der Adsorption von verschieden stark kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit gleichem Molekulargewicht an Kaolin dargestellt.

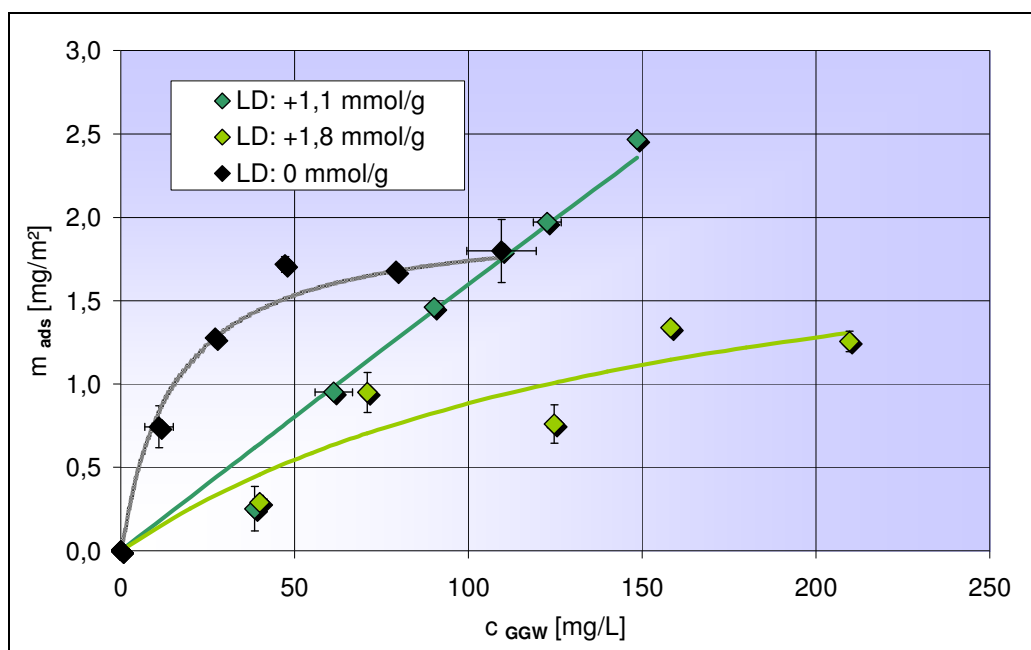


Abbildung 73: Isothermen der Adsorption von unterschiedlich stark kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit gleichem Molekulargewicht (MW: 7 Mio. g/mol) an Kaolin

Die schwächer geladenen c-PAMs werden vom Kaolin in größerer Menge

adsorbiert als die stärker geladenen c-PAMs. Betrachtet man wiederum die Knäuelgröße der unterschiedlich stark geladenen Polymeren, so erkennt man, dass die c-PAMs mit höherer Ladungsdichte das größere Knäuel ausbilden und dann mit weniger Substratoberfläche wechselwirken können. Außerdem kommt noch hinzu, dass sich gleichnamige hochgeladene Polymere beim Adsorptionsprozess gegenseitig abstoßen und es deshalb zu einer geringeren adsorbierten Menge an Polymeren an der Substratoberfläche kommt. Ein weiterer Grund, warum die hochgeladenen kationischen Polymeren von der Kaolinoberfläche nicht so gut adsorbiert werden, ist der amphotere Charakter des Kaolins. Das Kaolin trägt auf seiner Oberfläche kationische Ladungen, die die höher kationischen Polymere mehr abstoßen als gering geladene kationische Polymere können. Die Adsorptionsisothermen der c-PAM zeigen einen pseudolinearen Verlauf auf. Die Abweichung der Isothermen der zwei c-PAM vom Langmuir-Typ lässt sich hier auch mit der Adsorption von Verhängungsnetzwerken aus der Polymerlösung ab einer kritischen Konzentration von 90 mg/L bei c-PAM mit einer Ladungsdichte von 1,1 mmol/L und 114 mg/L bei c-PAM mit 1,8 mmol/L erklären.

In Abbildung 74 sind die Isothermen der Adsorption von unterschiedlich stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit gleicher Molmasse an die Kaolin-Oberfläche dargestellt. Dort zeigt sich das gleiche Bild wie in Abbildung 73. Das schwach geladene c-PVAm wird mit der größten Menge vom Kaolin adsorbiert.

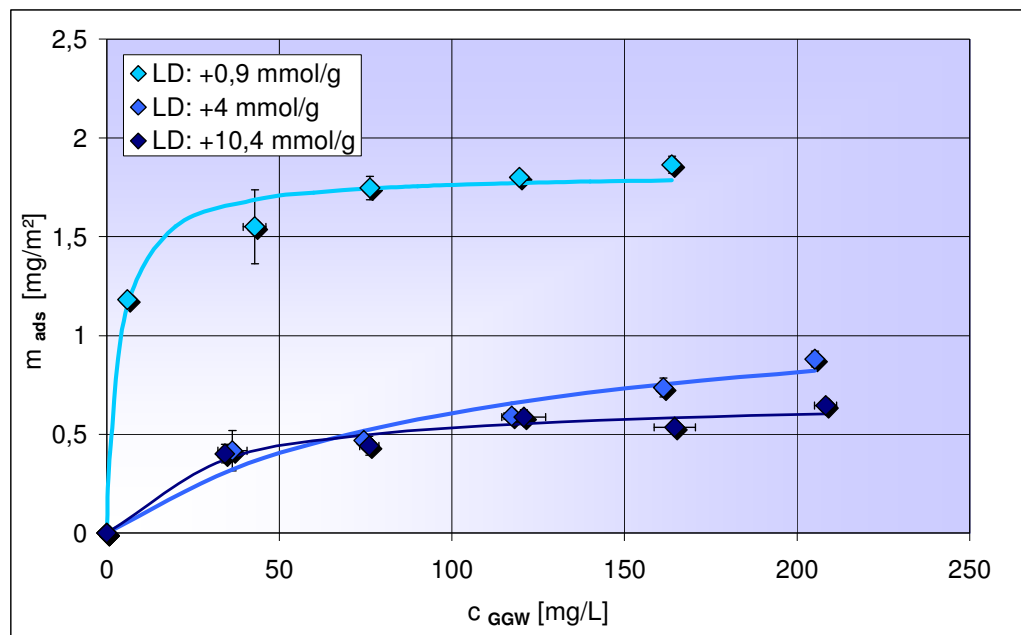


Abbildung 74: Isothermen der Adsorption von unterschiedlich stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit gleichem Molekulargewicht (MW: 1.5 Mio. g/mol) an Kaolin

In Abbildung 75 sind die Isothermen für die Adsorption von gleich stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit unterschiedlichem Molekulargewicht an die Kaolinoberfläche dargestellt. Wie in Abbildung 72 werden die kleineren Polymere mit größerer Menge an die Kaolinoberfläche adsorbiert. Die kleinen Polymerknäuel können mit mehr Bindungsstellen der Substratoberfläche wechselwirken als die größeren Polymerknäuel. Bei den höhermolekularen Polymeren bleiben Teile des adsorbierten Polymeren in Lösung und ragen als Schlaufen oder Enden vom Substrat ins Suspensionsmedium. Diese Polymersegmente wechselwirken nicht direkt mit dem Substrat und deshalb zeigen größere c-PVAmine eine kleinere Affinität zur Kaolin-Oberfläche als kleinere Spezies.

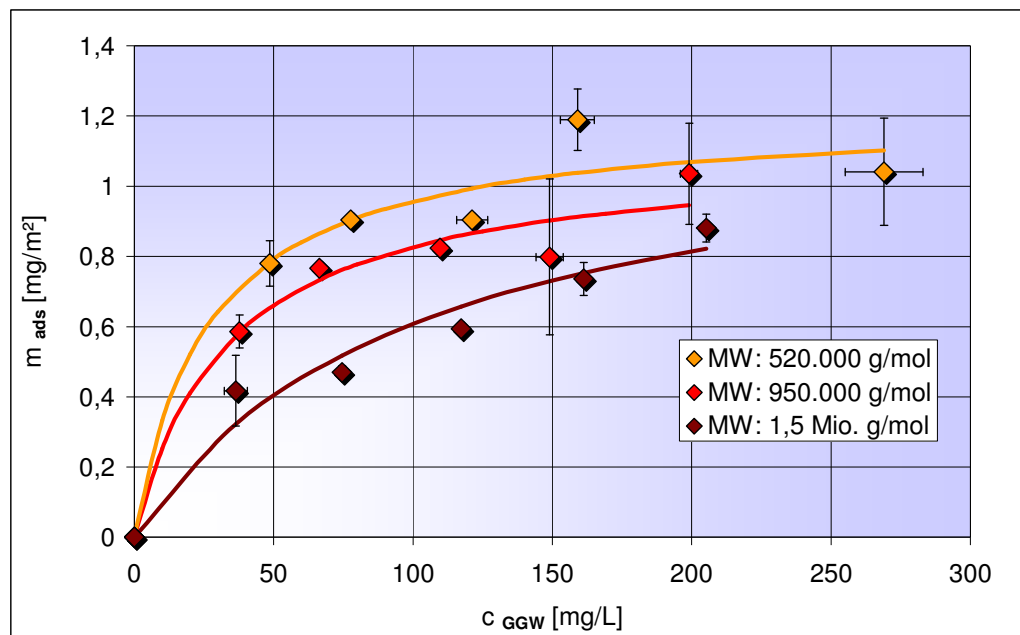


Abbildung 75: Isothermen der Adsorption von gleich stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen (LD: +4 mmol/g) mit unterschiedlichen Molekulargewichten an Kaolin

Anionisch modifizierte Polyacrylamide können mit den kationischen Ecken und Kanten des Kaolins elektrostatisch wechselwirken und bilden auch über die Acrylatfunktionalitäten Komplexbindungen mit dem Aluminium der Substratoberfläche aus. Somit können sie auch an die Kaolin-Oberfläche adsorbieren und fest gebunden werden. In Abbildung 76 sind die Isothermen der Adsorption von verschiedenen stark anionisch modifizierten Polyacrylamiden an eine Kaolinoberfläche dargestellt. Es zeigt sich hier auch, dass das schwächer geladene anionische Polymer in größerer Menge vom Kaolin adsorbiert wird. Die höher geladenen Polymere liegen in der Lösung als größere Knäuel vor als die niedrig geladenen Polymeren mit gleichem Molekulargewicht, da sich die Ladungen der Kette untereinander abstoßen und somit den Knäuel aufweiten. Somit passen weniger große Knäuel als kleinere Knäuel auf die Substratoberfläche und weniger funktionelle Gruppen des Polymeren können mit der Kaolin-Oberfläche in Wechselwirkung treten. Hinzu kommt noch der amphotere Charakter des Kaolins hinzu. Da das Kaolin an den Oberflächen anionisch geladen ist, werden Polymere mit hoher anionischer Ladung stärker von dieser abgestoßen als Polymere mit schwacher anionischer Ladung. Dies erklärt die höhere Affinität der niedriger geladenen Polymeren mit dem Substrat.

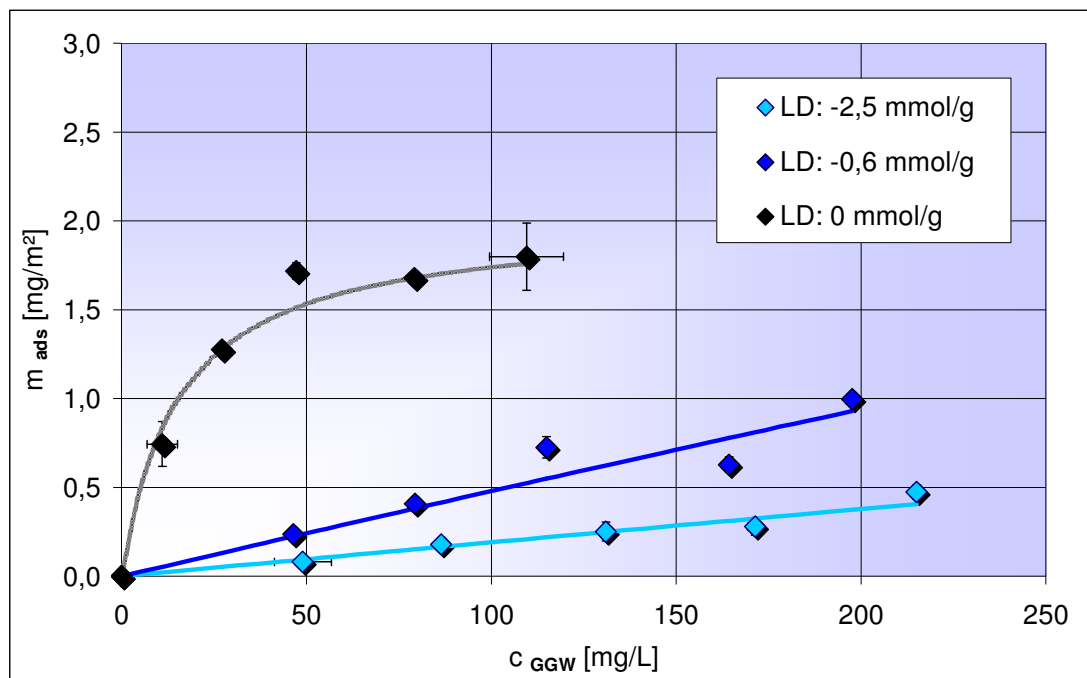


Abbildung 76: Isothermen der Adsorption von unterschiedlich stark anionisch modifizierten Polyacrylamiden mit gleichen Molekulargewichten (MW: 7 Mio. g/mol) an Kaolin

Die Isothermen der anionisch geladenen Polyacrylamide weichen von der Form der Langmuir-Isothermen ab und zeigen einen pseudolinearen Verlauf. Ab einer Konzentration von 109 mg/L für das a-PAM mit einer Oberflächenladung von -2,5 mmol/L und ab einer Konzentration von 129 mg/L für a-PAM mit -0,6 mmol/L bilden sich in der Polymerlösung Verhängungsnetzwerke aus, die dann an die Oberflächen als solche adsorbiert werden können. Deshalb steigt die adsorbierte Menge kontinuierlich an, da es sich nicht mehr um eine Monoschicht-Adsorption, sondern um eine Multischicht-Adsorption handeln könnte.

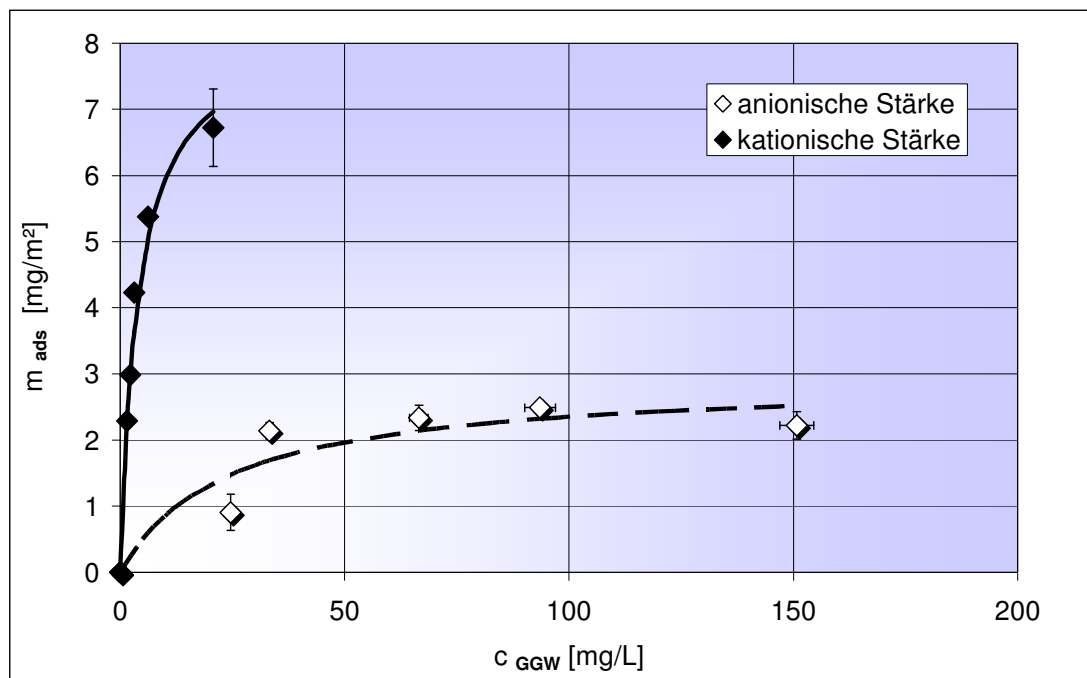


Abbildung 77: Isothermen der Adsorption von unterschiedlich geladenen Stärketypen an Kaolin

In Abbildung 77 sind die Isothermen der Adsorption von anionischer und kationischer Stärke an Kaolin dargestellt. Kationische Stärke zeigt eine größere Affinität als anionische Stärke zur Kaolinoberfläche. Der Anteil der anionischen Gruppen, mit denen die kationisch modifizierte Stärke wechselwirken kann, ist auf der Kaolinoberfläche höher als der, der kationischen Gruppen, mit der die anionische Stärke wechselwirken kann.

In Tabelle 7 sind die mit Hilfe des Langmuir-Fits ermittelten Werte für K und $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ dargestellt. Vergleicht man die Werte für K für die verschiedenen Polymere untereinander, so stellt man fest, dass mit steigender Ladungsdichte und mit steigender Molmasse des Polymeren der Wert für K , der ein Maß für die Affinität des Polymeren zur Substratoberfläche darstellt, sinkt. Mit steigendem Molekulargewicht und sinkender Ladungsdichte des Polymeren steigt die maximal adsorbierbare Polymermenge pro Substratoberfläche.

Tabelle 7: *Ermittelte Gleichgewichtskonstanten und maximale adsorbierbare Mengen für die Adsorption von geladenen Polymeren an Kaolin in einer 0,017 M NaCl-Lösung*

Oberfläche Kaolin	Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	$m_{ads, max}$	K
a-Stärke	- 0,37	-	8,31	0,25
c-Stärke	+ 0,94	-	2,92	0,041
c-PAM	+ 1,1	2 Mio.	2,75	0,029
c-PAM	+ 1,1	5 Mio.	17,66	0,0014
c-PAM	+ 1,1	7 Mio.	_***	-
c-PAM	+ 1,8	7 Mio.	_***	-
PAM	0	7 Mio.	2,01	0,064
a-PAM	- 0,6	7 Mio.	_***	-
a-PAM	- 2,5	7 Mio.	_***	-
c-PVAm	+ 0,9	1,5 Mio.	1,83	0,29
c-PVAm	+ 4	1,5 Mio.	1,23	0,01
c-PVAm	+ 4	950.000	1,11	0,029
c-PVAm	+4	520.000	1,21	0,038
c-PVAm	+ 10	1,5 Mio.	0,69	0,037
c-PEI	+ 6,5	1,2 Mio.	0,55	0,014

*** Pseudolinearer Verlauf

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Adsorption an festen Oberflächen von den beiden Faktoren Ladung und Knäuelvolumen gesteuert wird.

4.3.7 Adsorption an Zellstoff

Der verwendete Zellstoff wies nach der Mahlung einen Mahlgrad von 40°SR und eine spezifische Oberfläche von 5 m²/g (ermittelt mit der Pullmac-Methode) auf. Die Ladungsdichte betrug -0,007 mmol/g. Trotz dieser nur geringen negativen Ladung konnte keine Adsorptionsneigung von anionischem Polyacrylamid und anionischer Stärke an den Zellstoff festgestellt werden.

In Abbildung 78 sind die Isothermen der Adsorption von gleichstark kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichem Molekulargewicht dargestellt. Hier zeigen die c-PAMs mit kleinerem Molekulargewicht eine höhere Affinität zur Zellstoff-Oberfläche als die c-PAMs mit größerem Molekulargewicht. Auch hier wechselwirken mehr funktionelle Gruppen des kleineren Polymeren mit der Substratoberfläche als die der größeren Polymeren. Die c-PAMs mit höherem Molekulargewicht adsorbieren nur teilweise mit ihrer Kette an die Zellstoff-Oberfläche. Teile des c-PAM ragen als Schlaufen oder Enden in das umgebende Medium.

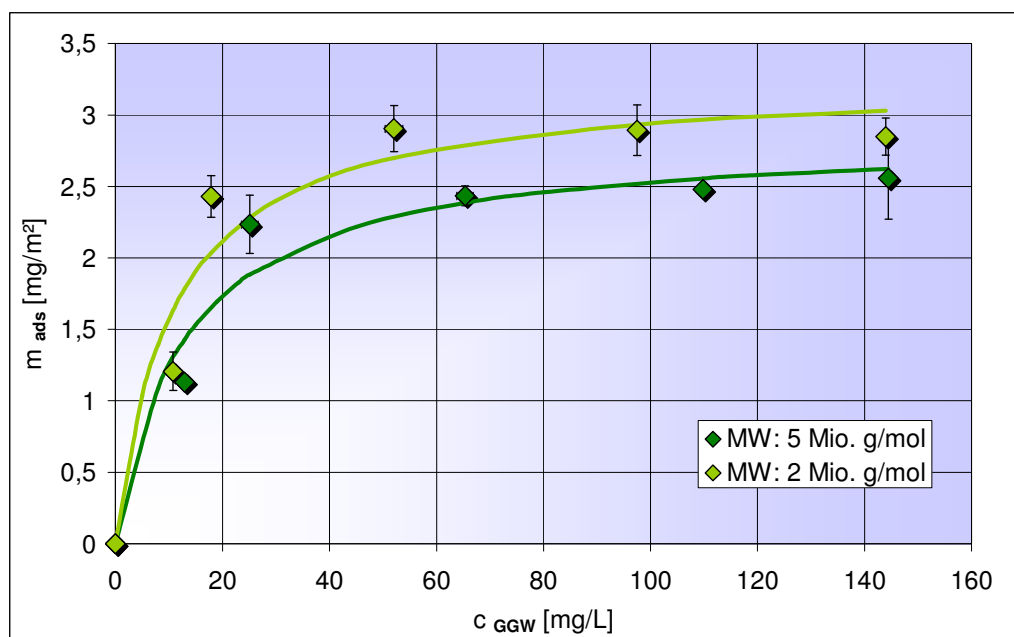


Abbildung 78: Isothermen der Adsorption von gleichstark kationisch modifizierten Polyacrylamiden (LD: +1,1 mmol/g) mit unterschiedlichen Molekulargewichten an die Zellstoff-Oberfläche

In Abbildung 79 ist die Adsorption von verschieden stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit gleicher Molmasse an eine Zellstoff-Oberfläche dargestellt.

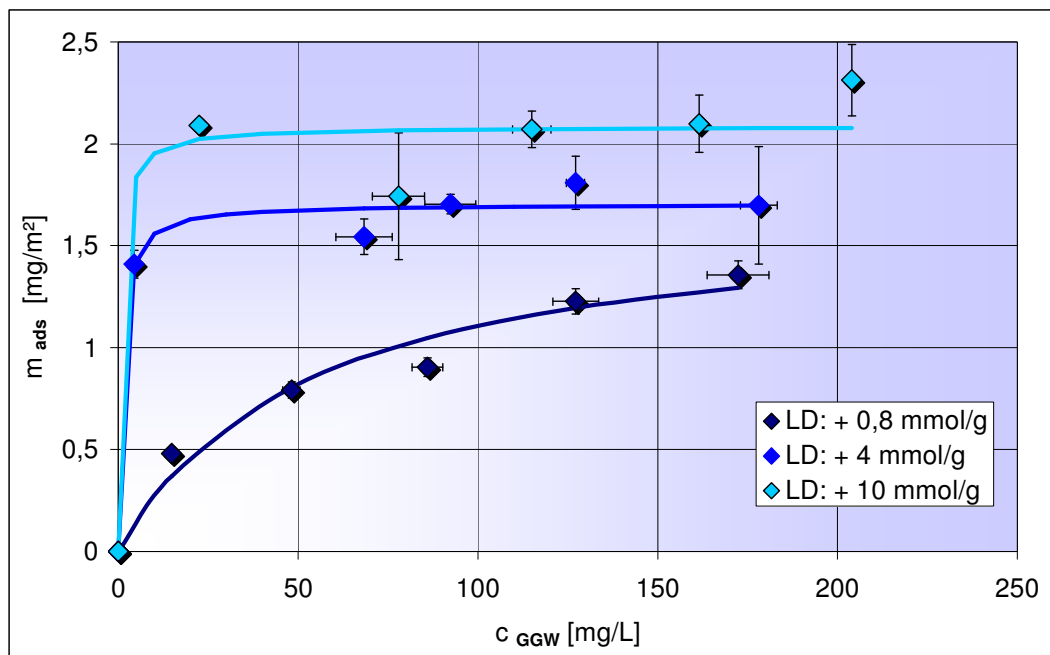


Abbildung 79: Isothermen der Adsorption von unterschiedlich stark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit gleichen Molekulargewichten (MW: 1,5 Mio. g/mol) an eine Zellstoff-Oberfläche

Die c-PVAmine mit hoher Ladungsdichte werden mit hoher Affinität an die anionisch geladene Zellstoff-Oberfläche adsorbiert. Hier überwiegt die elektrostatische über die dispersive Wechselwirkung zwischen geladenem Polymeren und der Substratoberfläche. Das am niedrigsten geladene kationische Polyvinylamin zeigt die geringste Affinität zur Zellstoff-Oberfläche.

In Abbildung 80 sind die Isothermen der Adsorption von gleichstark kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit unterschiedlichen Molmassen an Zellstoff dargestellt. Die Adsorptionsisothermen der drei untersuchten Polymeren unterscheiden sich nicht sehr. Es gibt eine Tendenz, dass die Polymeren mit höherem Molekulargewicht eine größere Affinität an die Zellstoff-Oberfläche besitzen als Polymere mit kleiner Molmasse.

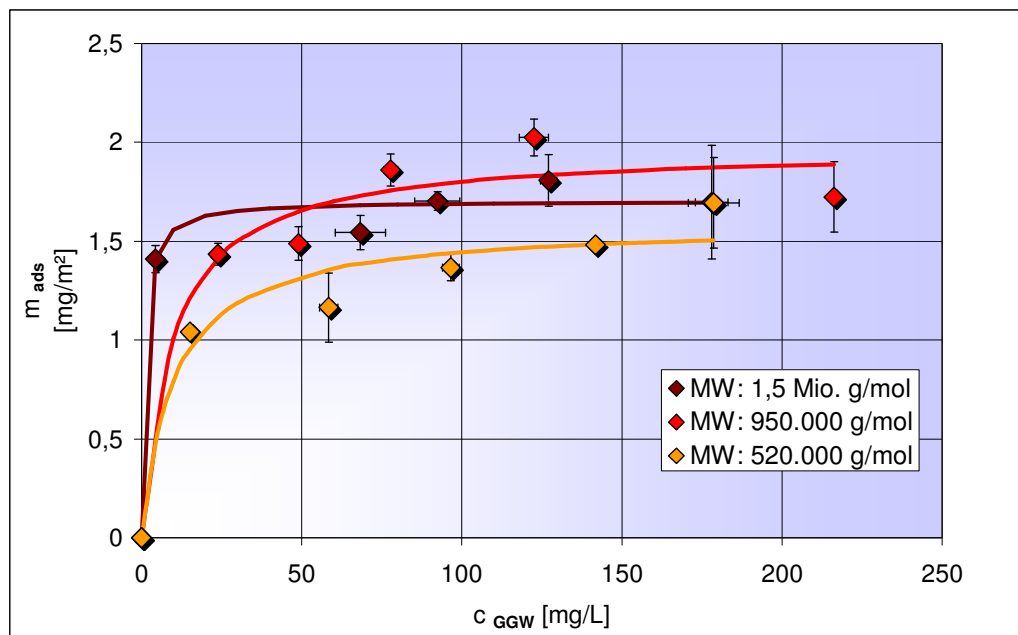


Abbildung 80: Isothermen der Adsorption von gleichstark kationisch modifizierten Polyvinylaminen (LD: +4 mmol/g) mit unterschiedlichen Molekulargewichten an Zellstoff

Um die Wechselwirkung zwischen der Zellstoff und den untersuchten Polymeren zu charakterisieren, wurden auch hier mit Hilfe des Langmuir-Plots die Gleichgewichtskonstante K und die maximal adsorbierbare Menge m_{ads}^{max} berechnet.

Tabelle 8: Ermittelte Gleichgewichtskonstanten und maximale adsorbierbare Mengen für die Adsorption von geladenen Polymeren an Zellstoff in einer 0,017 M NaCl-Lösung

Oberfläche Cellulose	Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	$m_{ads, max}$	K
c-Stärke	+ 0,9	-	pseudo linearer Verlauf	-
c-PAM	+ 1,1	2 Mio.	3,25	0,096
c-PAM	+ 1,1	5 Mio.	2,86	0,077
c-PVAm	+ 0,9	1,5 Mio.	1,69	0,019
c-PVAm	+ 4	1,5 Mio.	1,71	1,06
c-PVAm	+ 4	950.000	1,97	0,1
c-PVAm	+ 4	520.000	1,59	0,098
c-PVAm	+ 10,	1,5 Mio.	2,08	1,49
c-PEI	+ 6,5	1,2 Mio.	3,96	0,014

Bei den c-PAMs steigt K mit sinkender Molmasse. Bei den c-PVAm sinkt K mit sinkender Molmasse. Die höchste Affinität und den größten Wert für K zeigt die kationische Stärke.

4.3.8 Ergebnisse der Adsorption an Füll- und Faserstoffe aus salzfreier Lösung

Aus salzfreier Lösung in deionisiertem Wasser konnten die kationischen Polyvinylamine nicht vom (schwach kationisch geladenen) CaCO_3 adsorbiert werden. Die hochgeladenen kationischen Polymere liegen in deionisiertem Wasser in stark gestreckter Form vor und die kationischen Ladungen auf der Polymerkette als auch auf der Substratoberfläche können nicht durch Ionen aus Neutralsalz abgeschirmt werden und stoßen sich deshalb verstärkt ab. Adsorbiert werden nur die etwas schwächer geladenen anionischen bzw. kationischen Polyacrylamide.

In Abbildung 81 sind vergleichend die Isothermen der Adsorption von verschieden stark anionisch modifizierten Polyacrylamiden an CaCO_3 dargestellt. Die Polyacrylamide mit der höchsten anionischen Ladung werden mit größter Affinität von der kationischen CaCO_3 -Oberfläche adsorbiert.

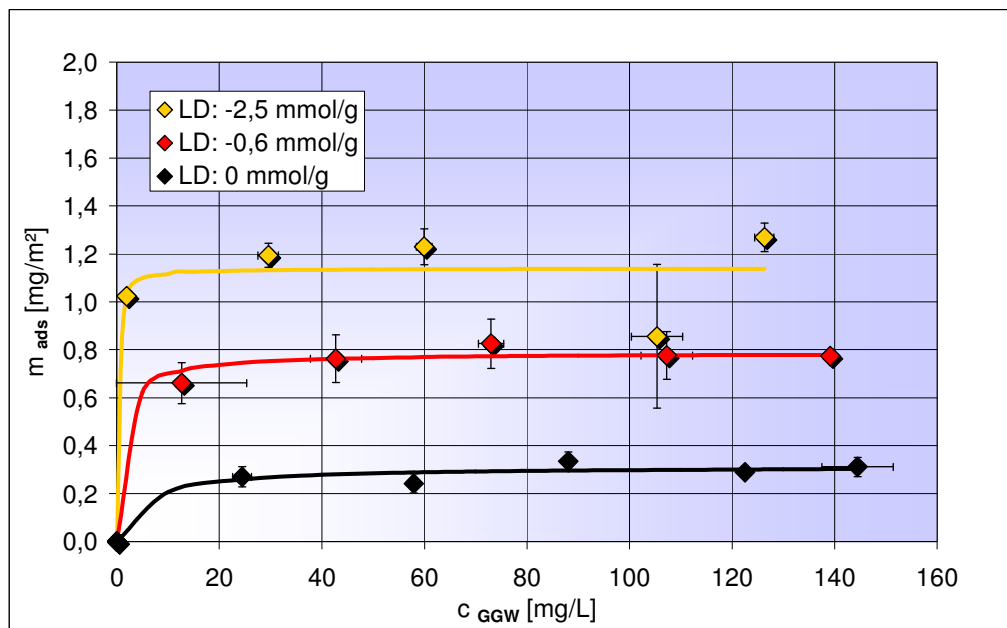


Abbildung 81: Isothermen der Adsorption von anionisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlicher Ladungsdichte im Vergleich zur Isothermen von unmodifiziertem Polyacrylamid an CaCO_3

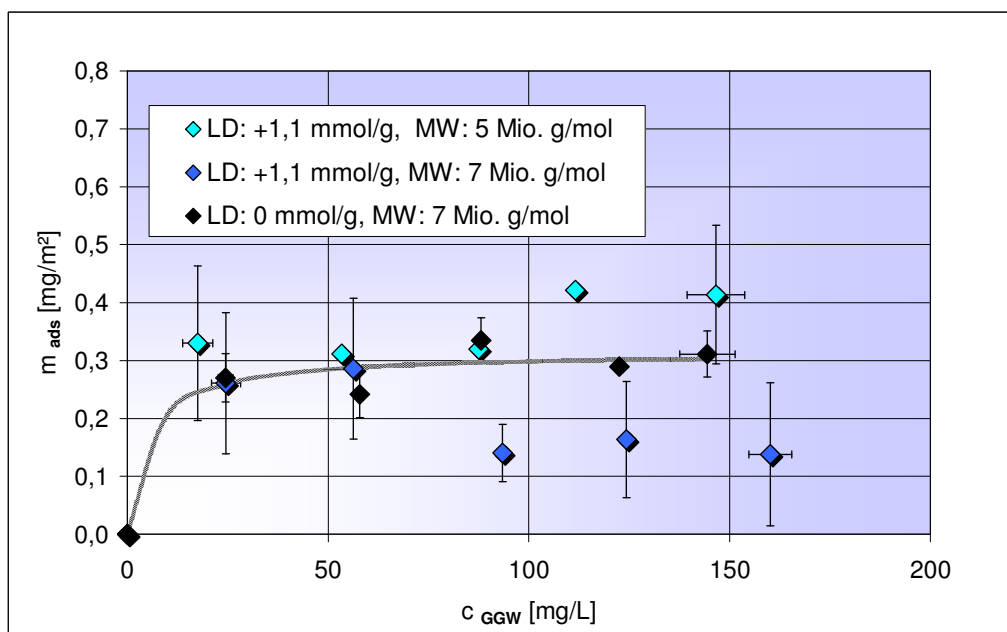


Abbildung 82: Isothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlicher Ladungsdichte und Molmasse im Vergleich zur Isothermen von unmodifiziertem Polyacrylamid an CaCO_3

In geringem Maße werden auch die kationisch modifizierten Polyacrylamide von der CaCO_3 -Oberfläche adsorbiert (Abbildung 82).

Die kationische Ladung des Polymeren und der Substratoberfläche ist so gering, so dass auch hier eine Adsorption stattfinden kann. Dabei erhält man das Ergebnis, dass kationisch modifizierte Polyacrylamide mit niedrigem Molekulargewicht und niedriger Ladungsdichte bevorzugt aus deionisiertem Wasser von der CaCO_3 -Oberfläche adsorbiert werden.

In Tabelle 9 sind die Werte für K und $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ zusammengestellt. Die Affinität zur Calciumcarbonatoberfläche ist für das anionisch geladene PAM mit höherer Ladungsdichte höher als für das a-PAM mit niedrigerer Ladungsdichte. Da die Oberflächenladung der anionisch geladenen PAMs nicht durch Fremdsalze abgeschirmt wird, können die entgegengesetzten Ladungen von Substrat und Polymer mehr elektrostatische Bindungen ausbilden.

Tabelle 9: Ermittelte Gleichgewichtskonstanten und maximale adsorbierbare Mengen für die Adsorption von geladenen Polymeren an CaCO_3 in deionisiertem Wasser

Oberfläche CaCO_3	Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	$m_{\text{ads, max}}$	K
c-PAM	+ 1,1	5 Mio.	-	-
c-PAM	+ 1,1	7 Mio.	-	-
c-PAM	+ 1,8	7 Mio.	-	-
PAM	0	7 Mio.	0,314	0,191
a-PAM	- 0,6	7 Mio.	1,14	4,79
a-PAM	- 2,5	7 Mio.	0,78	0,76
c-PEI	+ 6,5	1,2 Mio.	0,48	0,4

Für die Adsorption von kationisch modifizierten Polyacrylamiden an Kaolin erhält man für alle untersuchten Polymeren die gleiche Isotherme (Abbildung 83).

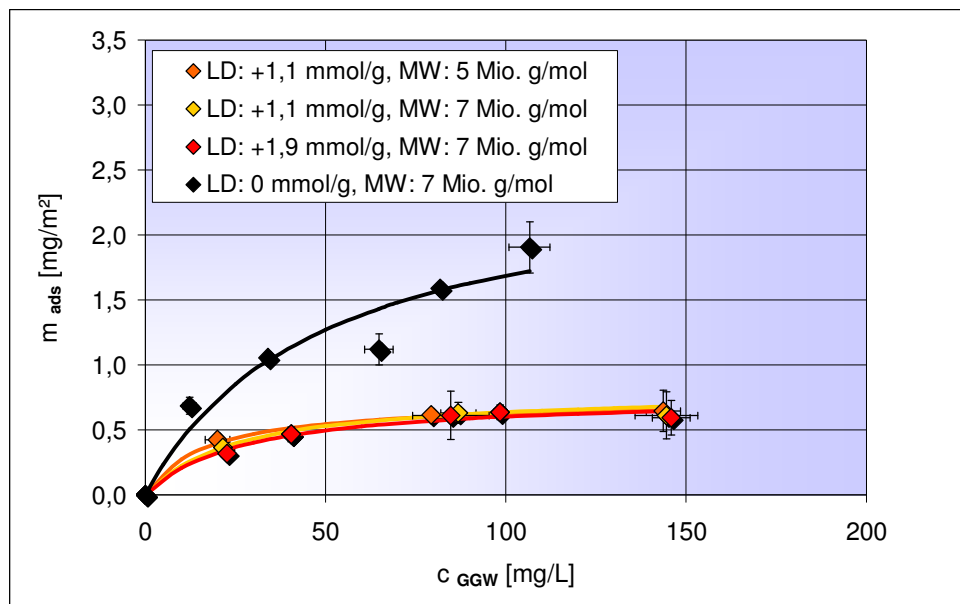


Abbildung 83: Isothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlicher Ladungsdichte und Molmasse im Vergleich zur Adsorptionsisotherme von unmodifiziertem Polyacrylamid an Kaolin

Das unmodifizierte Polyacrylamid zeigt die größte Affinität zur Kaolin-oberfläche. Der Grund dafür ist, dass das ungeladene PAM als kleinerer Knäuel vorliegt als die c-PAMs gleichen Molekulargewichts. Aufgrund der Knäuelgröße und der Abstoßung der gleichgeladenen PAMs untereinander können mehr ungeladene als geladene PAM an die Oberfläche adsorbieren. Die ungeladenen PAMs können über H-Brücken und dispersive Kräfte an die Kaolinoberfläche gebunden werden. Der amphotere Charakter des Kaolins ist auch hier der Grund, dass die kationisch geladenen Polyacrylamide zwar mit den anionischen Ladungen elektrostatische Bindungen ausbilden können aber gleichzeitig von den kationischen Ladungen an den Ecken und Kanten abgestoßen werden und somit c-PAM im Vergleich zum ungeladenen PAM in kleinerer Menge adsorbiert wird.

In Abbildung 84 sind die Isothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit unterschiedlicher Ladungsdichte bzw. Molmasse aufgetragen. Es zeigt sich auch hier, dass Polymere mit geringer Ladungsdichte und Molmasse bevorzugt aus deionisiertem Wasser an die Kaolin-Oberflächen adsorbieren.

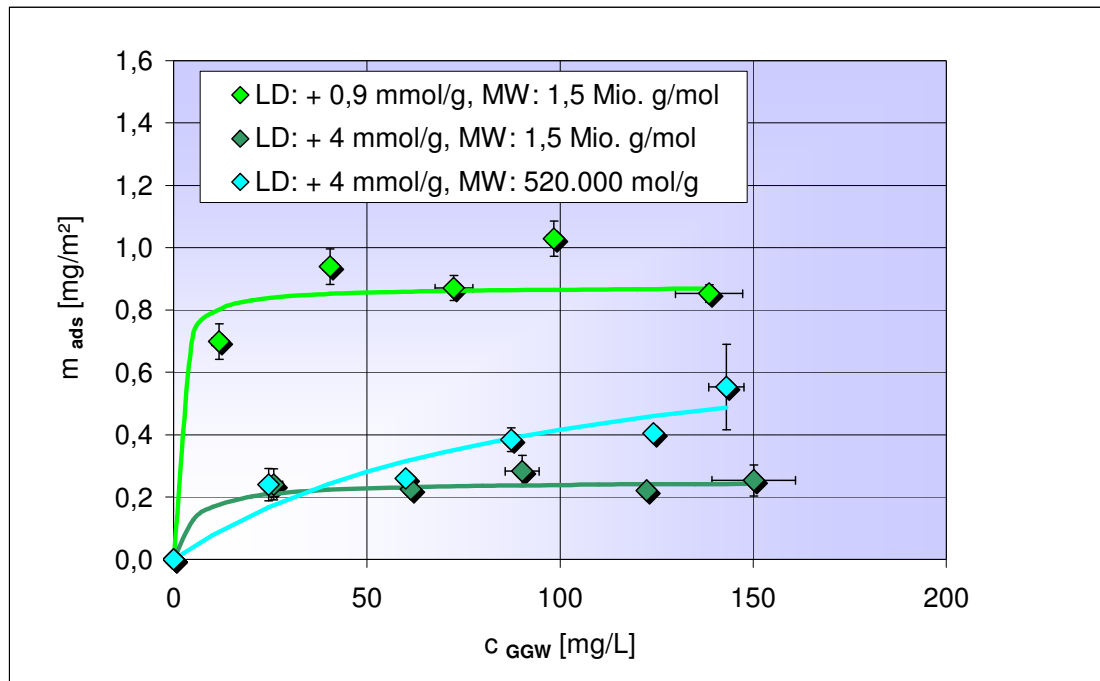


Abbildung 84: Isothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit unterschiedlicher Ladungsdichte und Molmasse an Kaolin

In Tabelle 10 sind die Werte für die Gleichgewichtskonstanten K und für die maximale adsorbierte Menge zusammengestellt.

Tabelle 10: Ermittelte Gleichgewichtskonstanten und maximale adsorbierbare Mengen für die Adsorption von geladenen Polymeren an Kaolin in deionisiertem Wasser

Oberfläche Kaolin	Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	$m_{ads, max}$	K
c-PAM	+ 1,1	5 Mio.	0,72	0,06
c-PAM	+ 1,1	7 Mio.	0,799	0,039
c-PAM	+ 1,8	7 Mio.	0,766	0,037
PAM	0	7 Mio.	2,51	0,021
c-PVAm	+ 0,9	1,5 Mio.	0,78	0,94
c-PVAm	+ 4	1,5 Mio.	0,25	0,204
c-PVAm	+ 4	520.000	0,803	0,011
c-PEI	+ 6,5	1,2 Mio.	2,16	0,054

Vergleicht man die K -Werte für die c-PAM mit unterschiedlicher Molmasse und Ladungsdichte, so stellt man fest, dass die Affinität zur Kaolin-Oberfläche

mit fallender Molmasse und steigender Ladungsdichte des Polymeren ansteigt. Beim c-PVAM steigen die K-Werte mit fallender Ladungsdichte und Molmasse.

Aus deionisiertem Wasser werden weder kationisch modifizierte Polyvinylamine noch anionisch modifizierte Polyacrylamide vom Zellstoff adsorbiert.

In Abbildung 85 sind die Isothermen der Adsorption von kationisch modifizierten und unmodifizierten Polyacrylamiden dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Adsorption an den Zellstoff zum größten Teil von der Elektrostatik gesteuert wird. Die gleich stark kationisch modifizierten Polyacrylamide mit unterschiedlichen Molmassen zeigen nahezu die gleiche Affinität zur Zellstoff-Oberfläche. Das ungeladene PAM wird in geringerer Menge als die geladene Spezies adsorbiert.

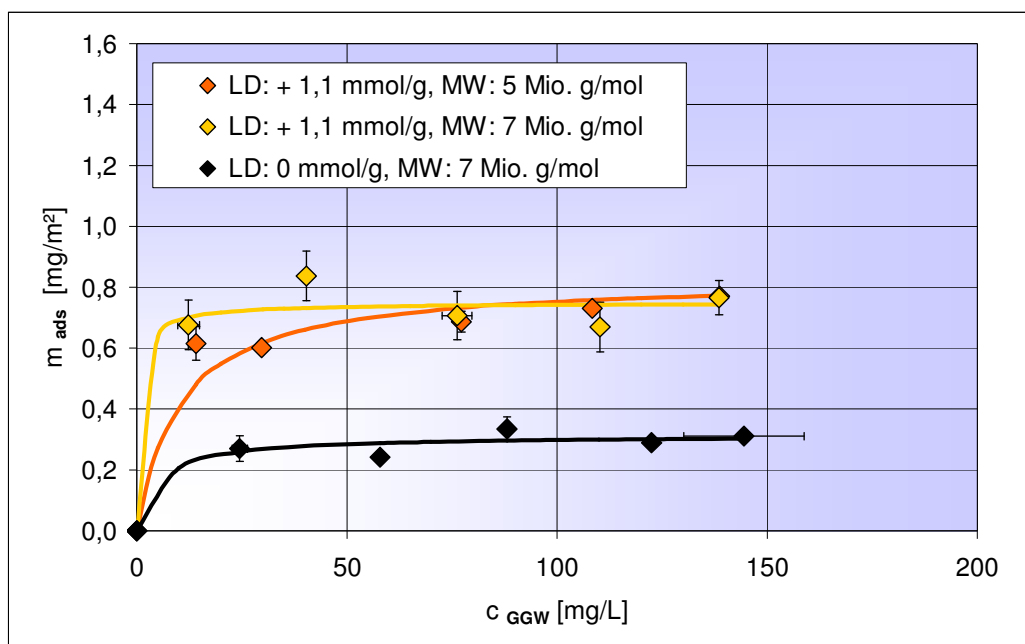


Abbildung 85: Isothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlicher Ladungsdichte und Molmasse im Vergleich zur Adsorptionsisotherme von unmodifiziertem Polyacrylamid an Zellstoff

In Tabelle 11 sind die Werte für die ermittelten Gleichgewichtskonstanten K und die maximal adsorbierbare Mengen $m_{\text{ads,max}}$ zusammengestellt. Mit steigender Molmasse als auch mit steigender Ladungsdichte steigt die

Affinität der untersuchten Polymeren zur Zellstoff-Oberfläche.

Tabelle 11: *Ermittelte Gleichgewichtskonstanten und maximale adsorbierbare Mengen für die Adsorption von PAM und c-PAM an Zellstoff in deionisiertem Wasser*

Oberfläche Cellulose	Ladungsdichte [mmol/g]	Molmasse [g/mol]	$m_{ads, max}$	K
c-PAM	+ 1,1	5 Mio.	0,83	0,098
PAM	0	7 Mio.	0,314	0,191
c-PAM	+ 1,1	7 Mio.	0,748	1,149
c-PAM	+ 1,8	7 Mio.	0,377	464,46

Für die Adsorption von anionisch und kationisch geladenen Polymeren an Füll- und Faserstoffe aus deionisiertem Wasser kann keine Abweichung der Adsorptionsisothermen vom Langmuir-Typ festgestellt werden. Die Polyelektrolyte adsorbieren einzeln an die Feststoffoberfläche.

4.4 Ergebnisse der Zetapotenzialuntersuchung an Füll- bzw. Faserstoffsuspensionen

Durch die Messung der Zetapotenzialänderung im Bezug zu der Menge an adsorbiertem und geladenem Polymer lässt sich ein Hinweis erhalten, in welcher Form die Polymeren an die Oberfläche adsorbiert sind. Die adsorbierten geladenen Polymere können das Zetapotenzial des dispergierten Feststoffs unterschiedlich stark abschirmen.

Adsorption an Calciumcarbonat

Durch die Adsorption von kationisch geladenen Polymeren an CaCO_3 werden Kationen von der CaCO_3 -Oberfläche verdrängt. Das kationische Zetapotential fällt mit steigender adsorbierter Polymermenge ab (Abbildung 86).

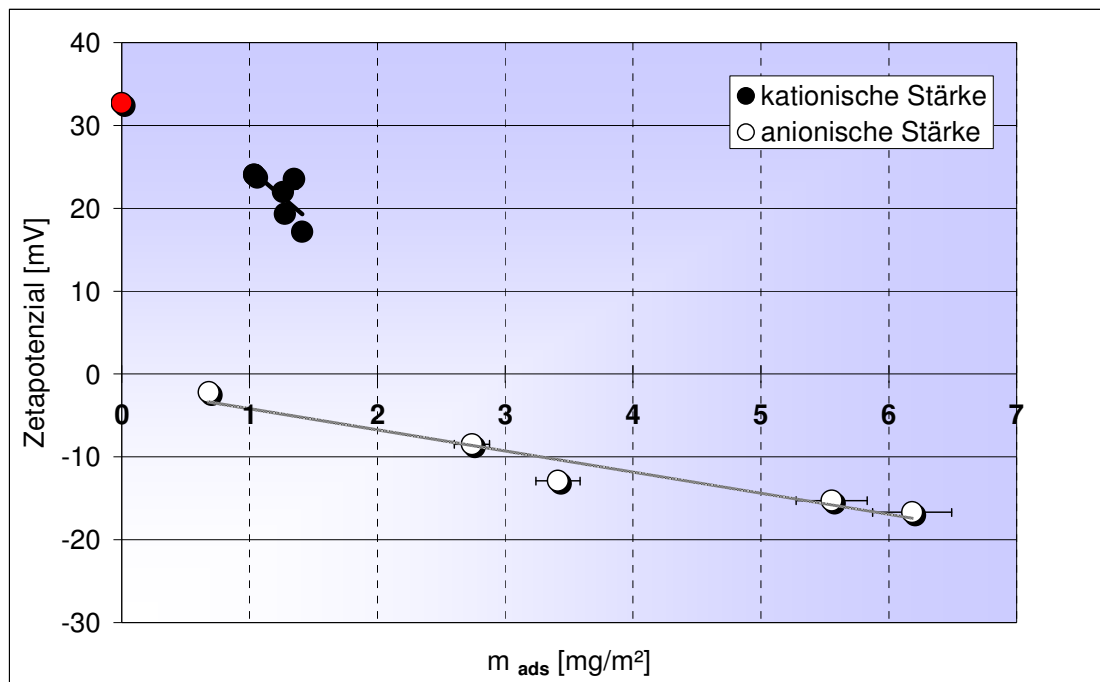


Abbildung 86: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten CaCO_3 -Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom CaCO_3 adsorbierte Stärkemenge. Im Vergleich sind die Messwerte für anionische und kationische Stärke dargestellt. Der rote Messpunkt zeigt den Wert für das Zetapotenzial des unbelegten CaCO_3 .

Man kann davon ausgehen, dass die schwach anionische Stärke bürstenartig an das Calciumcarbonat adsorbiert und deshalb mit steigender adsorbierter Menge die kationische Ladung allmählich von den anionischen Ladungen der Stärke neutralisiert wird. Das resultierende Zetapotenzial sinkt somit ab. Ganz anders ist es bei der Adsorption von kationischer Stärke an CaCO_3 . In diesem Fall wird eine zugartige Adsorption an die Oberfläche vermutet, da mit steigender adsorbierter Polymermenge von der Partikeloberfläche mehr Kationen, vermutlich Na^+ -Kationen, desorbiert werden, damit die Stärke ihren Platz einnehmen kann.

Vergleicht man die Zetapotentiale der mit jeweils unterschiedlich stark kationisch modifizierten Polyacrylamiden belegten CaCO_3 -Partikel, so wird Folgendes festgestellt: Durch das niedriger geladene kationische Polyacrylamid wird das kationische Zetapotenzial stärker gesenkt als durch das höher geladene Polymer (Abbildung 87).

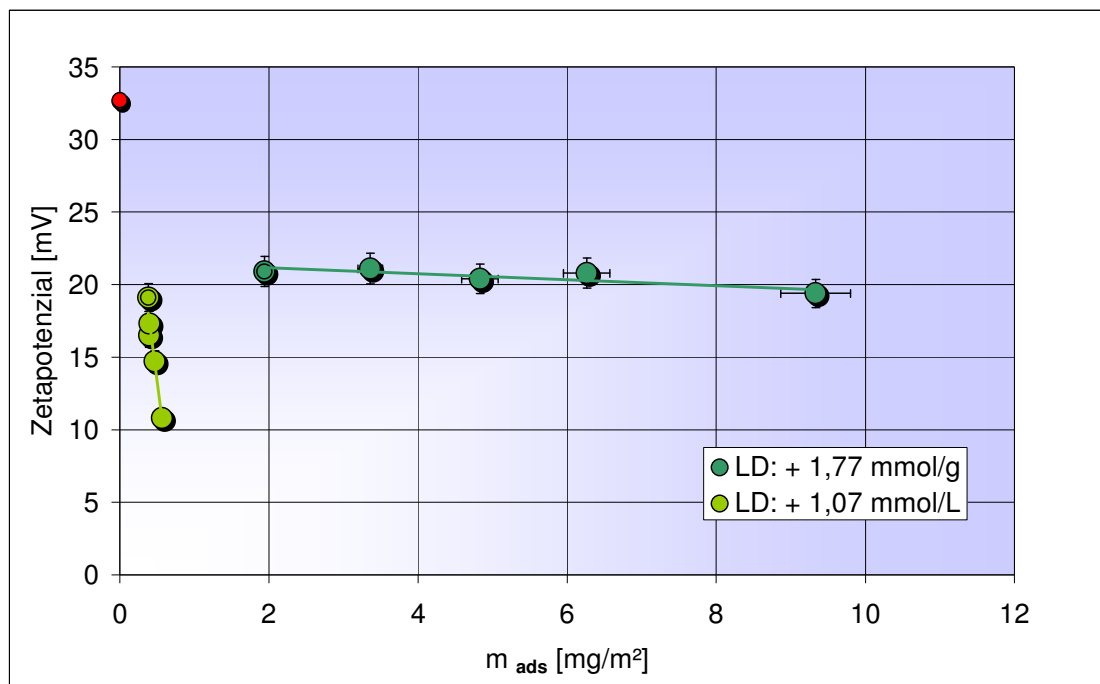


Abbildung 87: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten CaCO_3 -Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom CaCO_3 adsorbierte Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei unterschiedlich stark geladene Polymere dargestellt

Daraus kann man wiederum schließen, dass das niedriger geladene kationische Polymer überwiegend zugartig vom CaCO_3 adsorbiert wird und das höher kationisch geladene Polyacrylamid eher büstenartig oder mit Schlaufen adsorbiert wird. Bei höher geladenen Polymeren ist dies am wahrscheinlichsten, da sie von der kationischen Substratoberfläche stärker abgestoßen werden und die Polymerkette gestreckter als beim niedriger geladenen Polymer in der Lösung vorliegt. In der gestreckteren Kettenform würden dann auch mehr Polymere auf die Substratoberfläche passen, da weniger Oberfläche vom hochgeladenen Polymeren in Anspruch genommen werden würde. Dies wird durch diese Ergebnisse bestätigt, da das höher geladene c-PAM von der CaCO_3 -Oberfläche in größerer Menge adsorbiert wird.

Bei der Adsorption von kationisch modifiziertem Polyacrylamid mit kleinem Molekulargewicht werden mehr kationische Ladungen in Abhängigkeit von der adsorbierten Polymermenge verdrängt als bei größeren Kationen. Es passen mehr kleine Polymere auf die Substratoberfläche als größere Polymere. Die

kleineren Polymere können eine günstigere Packung auf der Oberfläche ausbilden als die größeren Polymere. Mit steigender adsorbierter Menge wird das Zetapotenzial des CaCO_3 -Polymer-Teilchens nicht mehr kleiner, sondern stellt sich auf einen konstanten Wert ein (Abbildung 88).

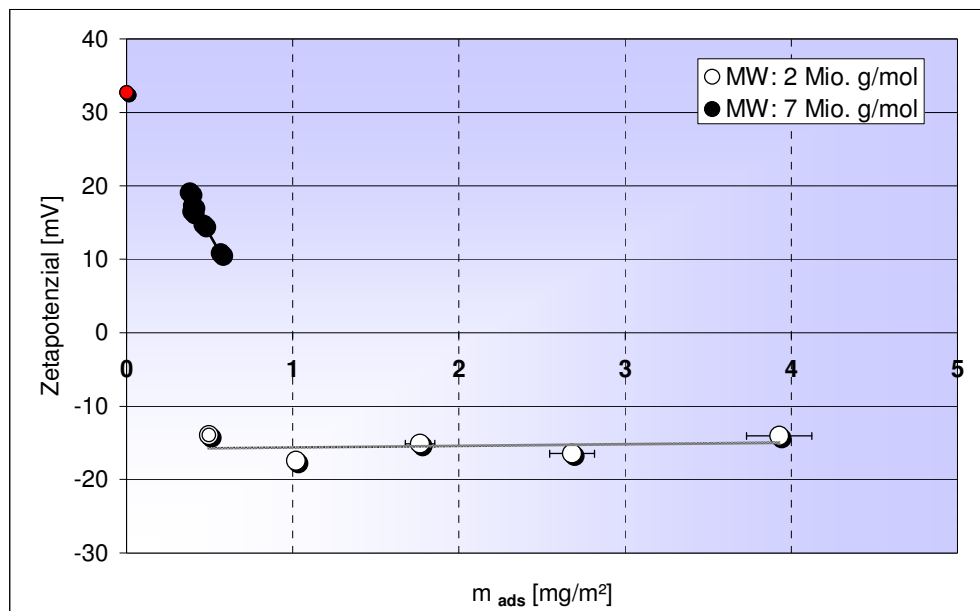


Abbildung 88: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten CaCO_3 -Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom CaCO_3 adsorbierte Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei gleich stark kationisch geladene Polyacrylamide mit unterschiedlichen Molmassen dargestellt

In Abbildung 89 ist die Zetapotenzialänderung von Calciumcarbonat durch zwei unterschiedlich stark geladene anionisch modifizierte Polyacrylamide mit gleicher Molmasse dargestellt. Durch die Adsorption des niedrig anionisch geladenen Polyacrylamids wird das Zetapotenzial stärker anionisch modifiziert als durch die Adsorption von höher anionisch geladenem Polyacrylamid. Weiterhin wird mit steigender adsorbierter Polymermenge das Zetapotenzial nicht weiter verändert, was auf eine bürstenartige Polymeradsorption hindeutet.

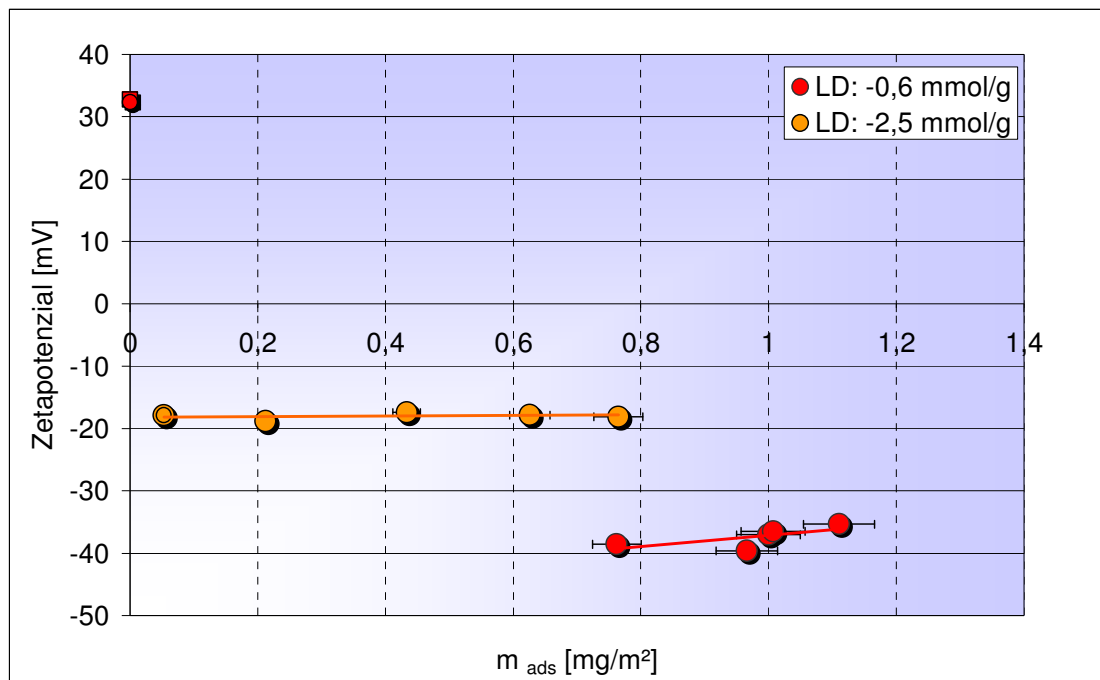


Abbildung 89: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten CaCO_3 -Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom CaCO_3 adsorbierte Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei unterschiedlich stark anionisch modifizierte Polyarylamide mit gleichem Molekulargewicht dargestellt

Adsorption an Kaolin

Durch die Belegung der Kaolinoberfläche mit anionisch modifiziertem Polyacrylamid wird die anionische Nettoladungsdichte durch die schwächer anionisch geladenen Polymere abgeschirmt (Abbildung 90). Durch die Adsorption der Polymeren erscheint das Zetapotenzial der Polymer-Kaolin-Partikel weniger anionisch.

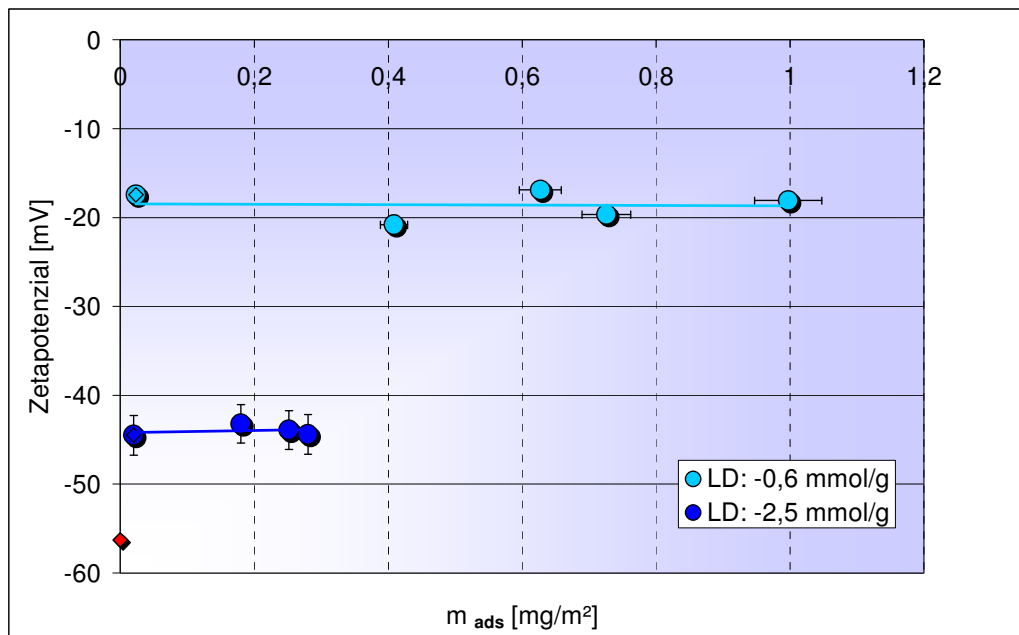


Abbildung 90: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Kaolin-Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Kaolin adsorbierte Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei unterschiedlich stark anionisch modifizierte Polyarylamide mit gleichem Molekulargewicht dargestellt

Durch die Adsorption von kationisch modifiziertem Polyacrylamid an Kaolin ergab sich ein kationisches Zetapotenzial (Abbildung 91). Verwunderlich scheint die Tatsache, dass das c-PAM mit niedrigerer Ladungsdichte das Zetapotenzial des Kaolins stärker ins Kationische verschiebt als dies durch das höher geladene c-PAM der Fall ist.

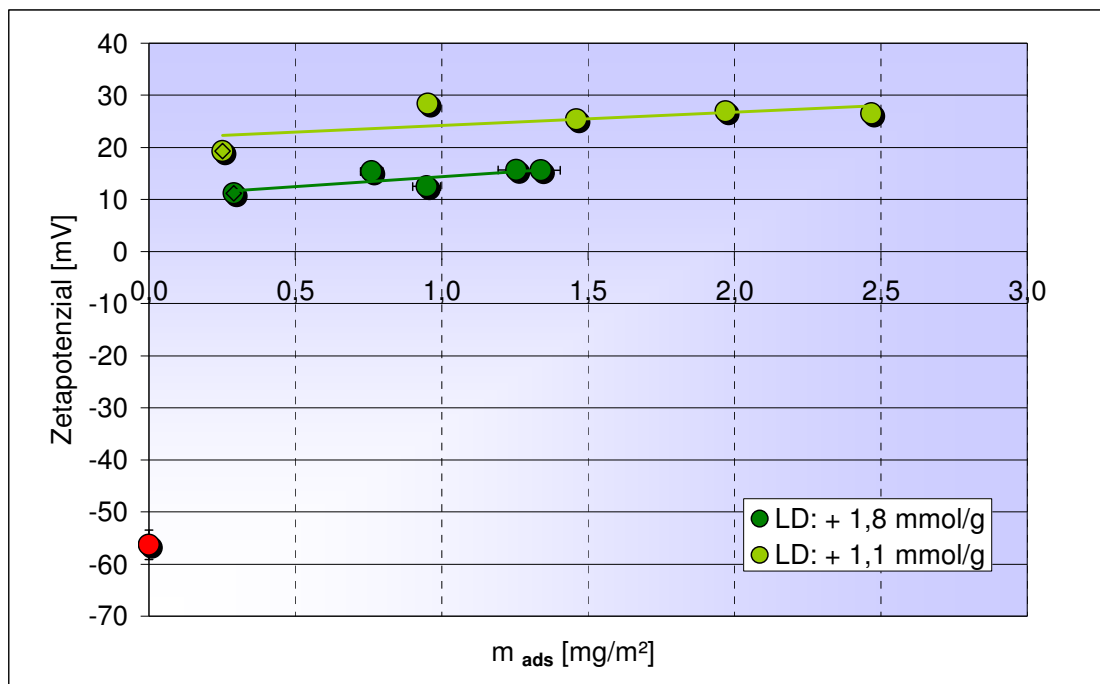


Abbildung 91: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Kaolin-Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Kaolin adsorbierte Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei unterschiedlich stark kationisch modifizierte Polyarylamide mit gleichem Molekulargewicht dargestellt

Dieses Phänomen lässt sich folgendermaßen erklären: Das niedriger geladene kationische Polyacrylamid liegt in seiner Knäuelform kompakter vor, da es weniger Ladungen entlang seiner Kette trägt, die sich untereinander abstoßen und den Knäuel aufweiten würden. Somit passen mehr kleinere Polymerknäuel auf die Oberfläche, die die negative Ladung auf der Kaolinoberfläche besser kompensieren können. Das höher geladene PAM liegt in einer gestreckteren Form vor. Daraus resultiert ein größerer Knäuel und weniger dieser Knäuel können aufgrund ihrer Größe adsorbiert werden.

Abbildung 92 zeigt die Änderung des Zetapotenzials von Kaolin durch die Adsorption von gleichstark kationisch modifizierten PAMs mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Auch hier verwundert das Ergebnis der Messung zunächst. Das kleinste und das größte kationische PAM verändern das Zetapotenzial gleichermaßen, während das c-PAM mit dem mittleren Molekulargewicht von 5 Mio. g/mol deutlich hinter den anderen beiden zurückbleibt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das c-PAM mit

einer Molmasse von 7 Mio. g/mol eine dickere Deckschicht als das c-PAM mit einer Molmasse von 5 Mio. g/mol erzeugt und so die Oberflächenladung des Kaolins besser abschirmt. Dieser Reihe folgend sollte also das c-PAM mit einer Molmasse von 2 Mio. g/mol noch geringere Zetapotentiale liefern, was aber nicht der Fall ist. Stattdessen bildet es kleinere Polymerknäuel, die wegen des geringeren Platzbedarfs dichter auf der Oberfläche adsorbieren können und somit ein hohes Abschirmpotential besitzen.

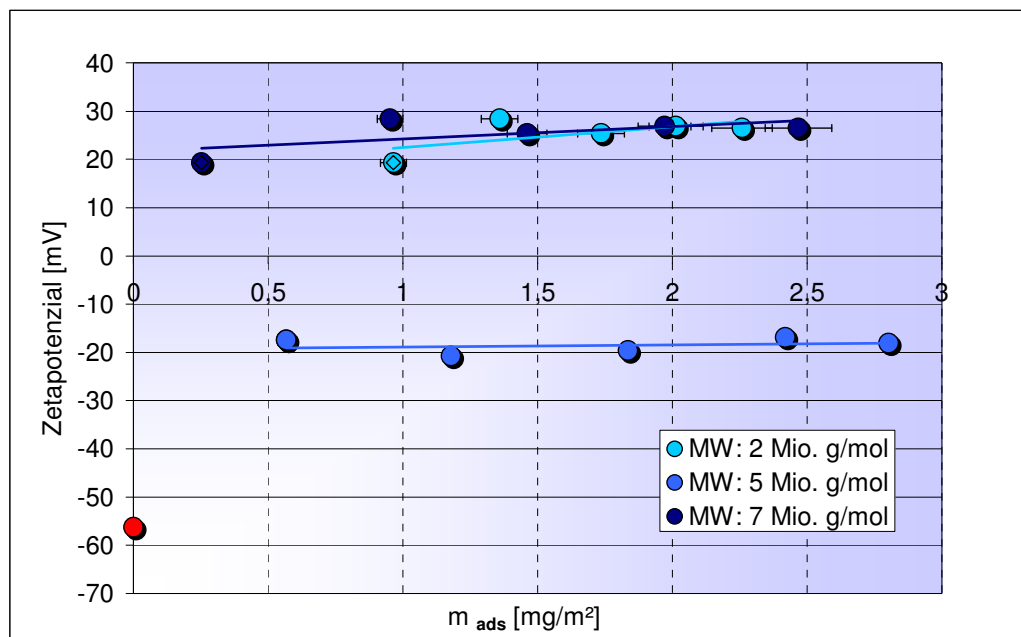


Abbildung 92: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Kaolin-Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Kaolin adsorbierte Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei gleich stark kationisch modifizierte Polyarylamide mit unterschiedlichem Molekulargewicht dargestellt

Abbildung 93 zeigt die Zetapotenzialänderung von Kaolin durch die Belegung der Oberfläche mit kationischen Polyvinylaminen mit unterschiedlichem Molekulargewicht und gleichen Ladungsdichten. Hier lässt sich eine klare Tendenz der Zetapotenzialänderung erkennen. Die Polyvinylamine mit dem kleinsten Molekulargewicht neutralisieren aufgrund ihrer kompakten Form die Ladungen an der Kaolin-Oberfläche am besten. Danach folgt das Polymer mit dem mittleren Molekulargewicht und zum Schluss das c-PVAm mit dem größten Molekulargewicht.

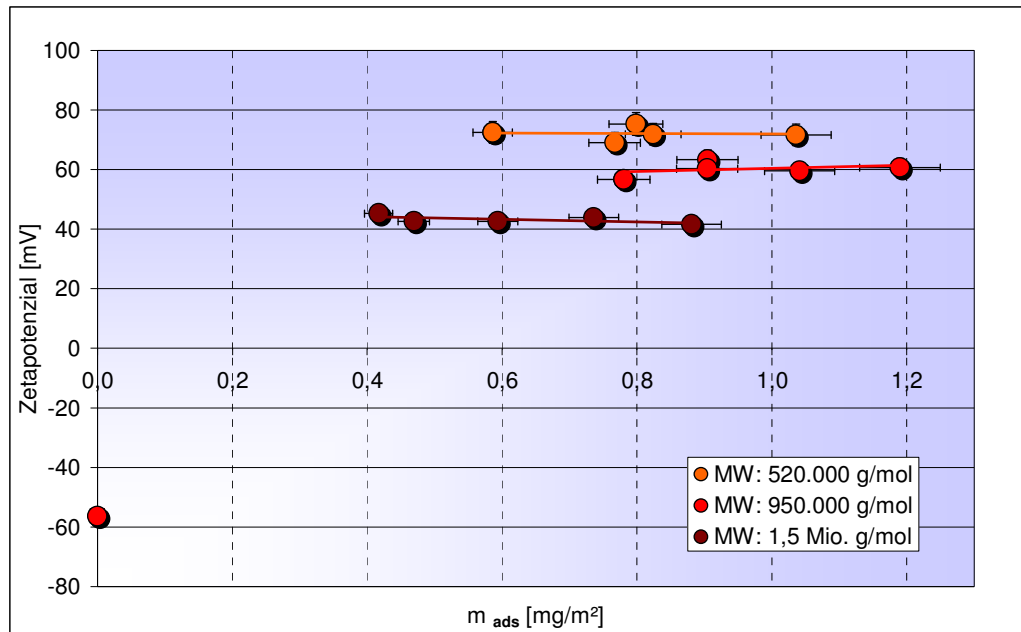


Abbildung 93: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Kaolin-Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Kaolin adsorbierte Polyvinylaminmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für drei gleich stark kationisch modifizierte Polyvinylamine mit unterschiedlichem Molekulargewicht dargestellt

In Abbildung 94 ist die Zetapotenzialänderung von Kaolin durch die Adsorption von unterschiedlich stark geladenen Polyvinylaminen mit gleichem Molekulargewicht gezeigt. Die hochgeladenen Polyvinylamine, die eher in der gestreckteren Knäuelform in Lösung vorliegen, erzeugen an der Kaolin-Oberfläche eine höhere Zetapotenzialverschiebung als die niedrig geladenen Polyvinylamine. Es wird auch hier vermutet, dass die Polymere in gestreckter Form an die Oberfläche adsorbieren. Das hochgeladene Polymere wird vermutlich erst in Form eines Zugs an die Oberfläche adsorbiert und anschließend bei größerer Polymerkonzentration des umgebenden Mediums die Schlaufen- oder Bürstenmodifikation an der Substratoberfläche annehmen, da sich bei höherer Oberflächenbeladung die kationischen Polymere an der Oberfläche gegenseitig abstoßen werden.

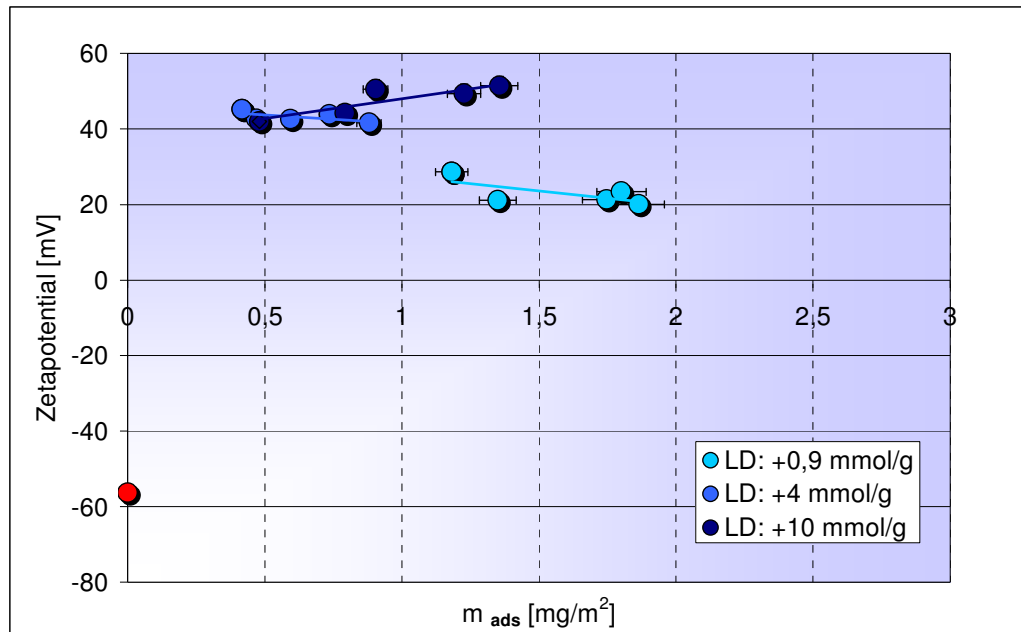


Abbildung 94: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Kaolin-Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Kaolin adsorbierte Polyvinylaminmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für drei unterschiedlich stark kationisch modifizierte Polyvinylamine mit gleichem Molekulargewicht dargestellt

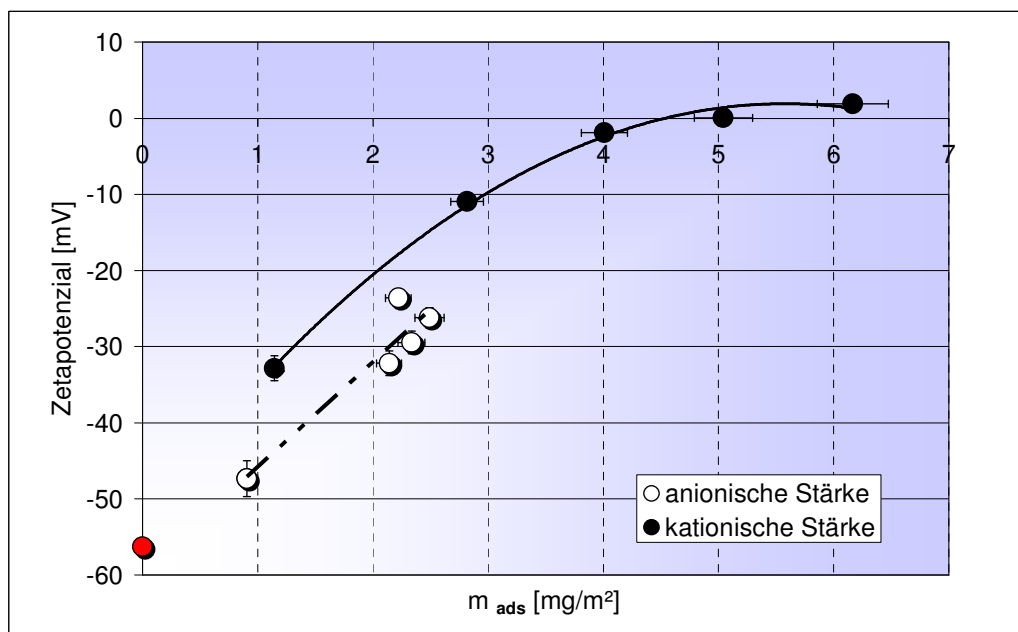


Abbildung 95: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Kaolin-Partikel aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Kaolin adsorbierte Stärkemenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei unterschiedlich geladene Stärketypen dargestellt

Durch die Stärkeadsorption an die Kaolinoberfläche wird das ursprüngliche Zetapotenzial des Kaolins deutlich abgeschirmt. Sowohl die kationisch als

auch die leicht anionische geladene Stärke verschieben das Zetapotenzial der belegten Kaolinpartikel in Richtung der Ladungsneutralität (Abbildung 95).

Adsorption an Zellstoff

Die Ergebnisse der Adsorption an den morphologisch sehr komplexen Zellstoff-Oberflächen lassen sich nicht so einfach interpretieren wie die Adsorption an den vergleichsweise dichten Oberflächen der Mineralpartikel. Trotzdem findet man viele Analogien.

Genauso wie bei Kaolin ist es bei der Adsorption von kationischer Stärke an Zellstoff (Abbildung 96). Es wird nur so viel kationische Stärke adsorbiert, bis das Zetapotenzial der mit Stärke belegten Zellstofffasern den Wert 0 Volt erreicht. Hier fehlt die Auftragung für die anionische Stärke, da die anionischen Polymeren generell nicht vom Zellstoff adsorbiert worden sind.

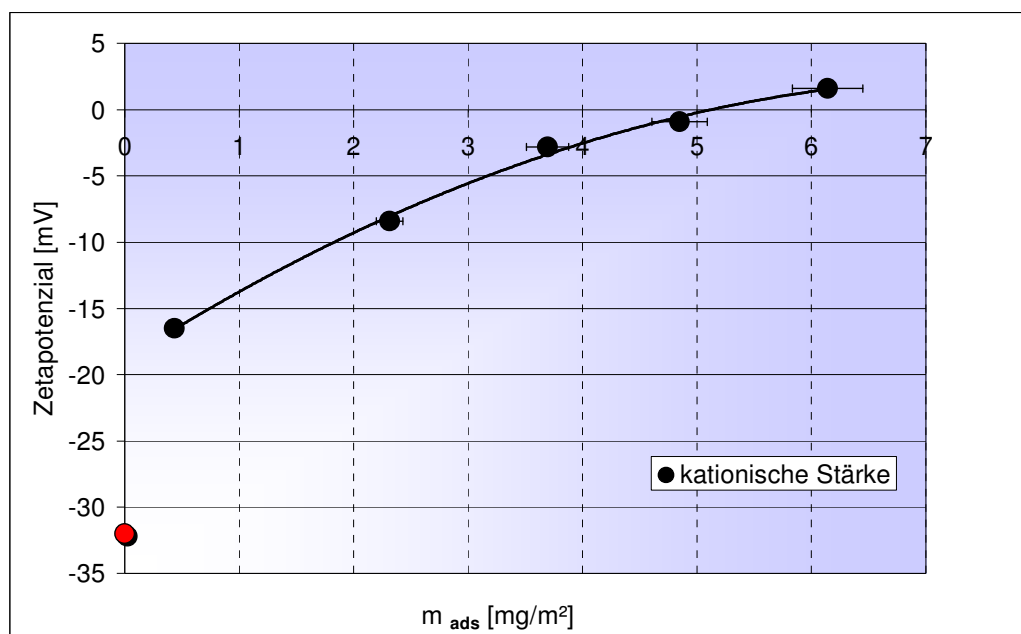


Abbildung 96: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Zellstoff-Oberfläche aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Zellstoff adsorbierte Stärkemenge

Durch die Adsorption von kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit gleichen Ladungsdichten und unterschiedlichen Molekulargewichten wird das negative Zetapotenzial zu kationischen Werten hin verschoben (Abbildung 97). Die Polymere mit kleinerem Molekulargewicht schirmen das Zetapotenzial des Zellstoffs nicht so effektiv ab wie die Polyacrylamide mit

höherem Molekulargewicht. Wenn man sich vorstellt, dass beide Polymere als Knäuel aus dem umgebenden wässrigen Medium an die Faseroberfläche adsorbieren, würde das Polymere mit größerem Molekulargewicht bei gleicher Ladungsdichte als größere Knäuel in der Suspension vorliegen und dann mit einem größerem Volumen an die Faseroberfläche adsorbieren. Die dadurch an der Faseroberfläche entstehende Polymerschicht hätte dann auch eine größere Schichtdicke, die das Zetapotenzial dann besser abschirmen kann als eine dünnere Polymerschicht.

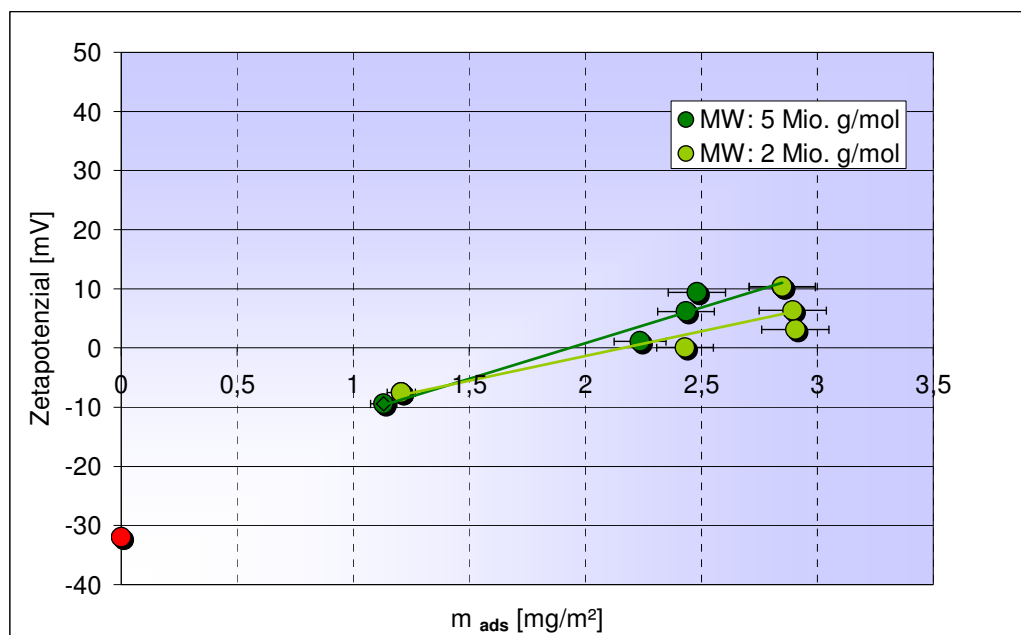


Abbildung 97: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Celluloseoberfläche aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die von dem Zellstoff adsorbierte kationisch modifizierten Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für zwei kationisch modifizierte Polyacrylamide mit gleicher Ladungsdichte und unterschiedlichem Molekulargewicht dargestellt

Den Zetapotenzialverlauf für mit verschiedenen Polyvinylaminmengen belegte Cellulosefasern kann man mit dem der mit Polyacrylamid belegten Fasern nicht vergleichen (Abbildung 97 mit Abbildung 98). Bei der Anlagerung von c-PVAm an den Zellstoff zeigt sich, dass die Polymere mit kleinem Molekulargewicht das Zetapotenzial linear mit der adsorbierten Polymermenge abschirmen. Das kann auf eine bevorzugte Elektrosorption hindeuten, bei der die Oberflächenladungen durch die entgegengesetzten Polymerladungen neutralisiert werden und neue elektrostatische Bindungen gebildet werden.

Weiterhin deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die c-PVAm mit kleinem Molekulargewicht die komplette Oberfläche der Faser besser abdecken und eine dünnere Schicht auf der Faseroberfläche ausbilden. In Abbildung 98 lässt sich auch erkennen, dass sich mit steigender Polymerbelegung durch die c-PVAm mit höherem Molekulargewicht das Zetapotenzial gegenüber der Erstbelegung nicht erhöht. Durch Umlagerung der schon adsorbierten Polymersegmente wird die Oberflächenladung der Faser durch das einzelne Polymer nicht mehr so gut abgeschirmt. Deshalb wird durch weiter adsorbierte geladene Polymere die Nettoladung an der Oberfläche nach außen hin abgeschirmt. Somit ändert sich das resultierende Zetapotenzial bei steigender adsorbierter Menge nicht mehr und bleibt konstant.

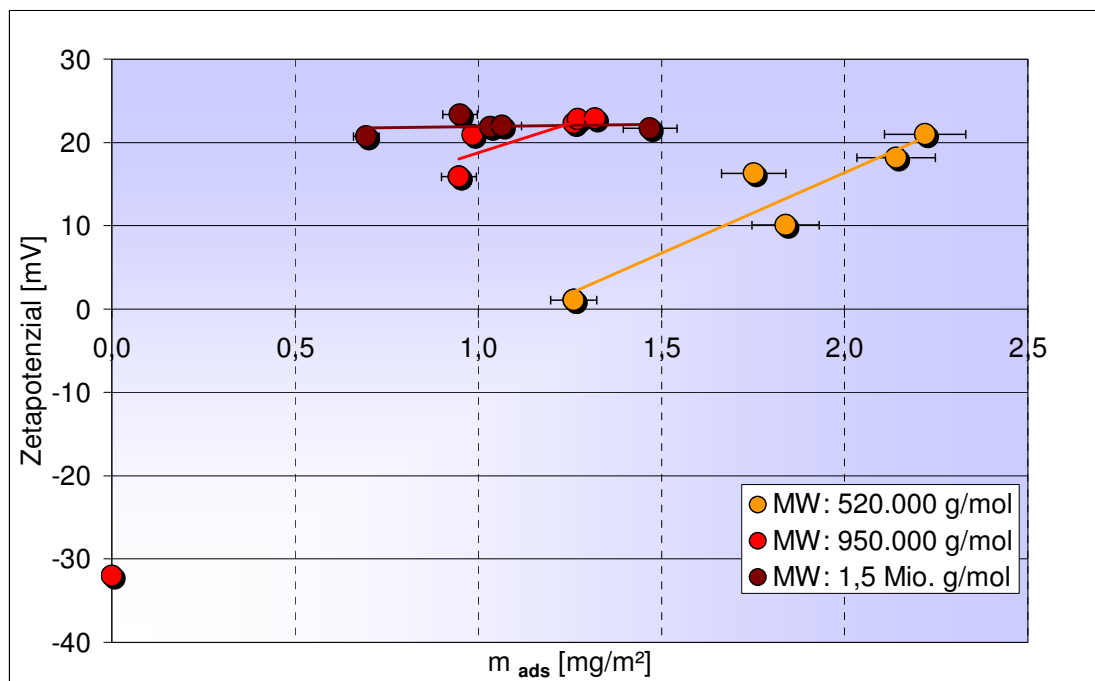


Abbildung 98: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Zellstoff-Fasern aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Zellstoff adsorbierte kationisch modifizierte Polyvinylaminmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für drei kationisch modifizierte Polyvinylamine mit gleicher Ladungsdichte und unterschiedlichem Molekulargewicht dargestellt

In Abbildung 99 ist die Änderung des Zetapotenzials mit steigender Polyvinylaminmenge für unterschiedlich stark kationisch modifizierte c-PVAm an Zellstoff dargestellt. Durch die Adsorption des am geringsten geladenen Polyvinylamins lässt sich die größte Änderung des Zetapotenzials erreichen. Wahrscheinlich resultiert hier auch die Änderung des Zetapotenzials durch die

Neutralisation der Oberflächenladungen des Zellstoffs durch die Adsorption der entgegengesetzt geladenen Polymere. Bei der Adsorption der höher geladenen Polyvinylamine lässt sich nach dem ersten Messpunkt keine Zetapotenzialsteigerung mehr erkennen. Dies könnte wiederum durch die wahrscheinliche Konformationsänderung der Polymere bei der weiteren Adsorption an die Zellstoffoberfläche erklärt werden. Die kationischen Ladungen an der Oberfläche stoßen sich ab und die kationischen Segmente brauchen deshalb mehr Platz, um den entgegengesetzt wirkenden elektrostatischen Kräften ausweichen zu können.

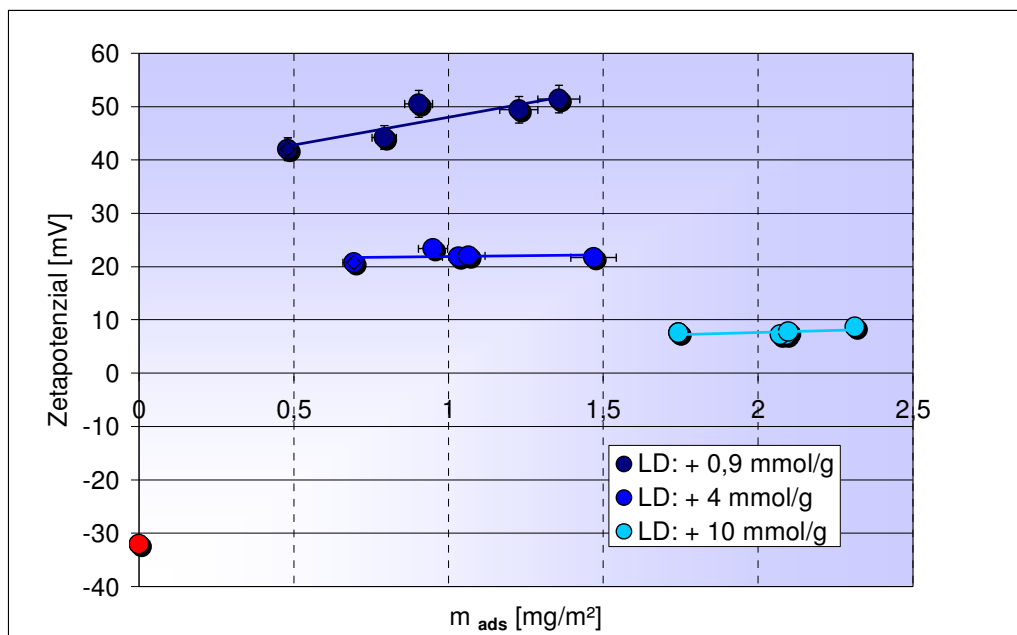


Abbildung 99: Auftragung des Zetapotenzials der mit Polymer belegten Zellstoff-Oberfläche aus einer 0,017 molaren Salzlösung gegen die vom Zellstoff adsorbierte kationisch modifizierte Polyacrylamidmenge. Im Vergleich sind die Messwerte für kationisch modifizierte Polyacrylamide mit unterschiedlicher Ladungsdichte und gleichem Molekulargewicht dargestellt

Fasst man die Ergebnisse der Zetapotenzial-Untersuchungen zusammen, lässt sich folgendes Modell postulieren:

Bei niedriger Polymerkonzentration werden die geladenen Polymere flach an die Oberfläche angelagert. Bei dieser zugartigen Polymermodifikation an der Oberfläche können die meisten Polymerladungen von der Oberflächenladung neutralisiert werden.

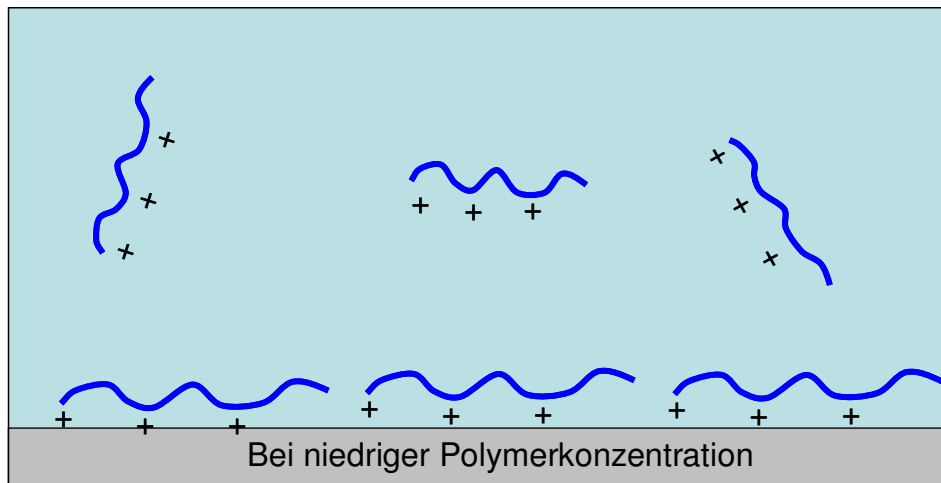


Abbildung 100: Zugartige Polymeradsorption an eine geladene Oberfläche aus einer Polymerlösung mit niedriger Konzentration

Steigt die Konzentration der Polymerlösung an, wird eine größere Menge an Polymeren von der Oberfläche adsorbiert.

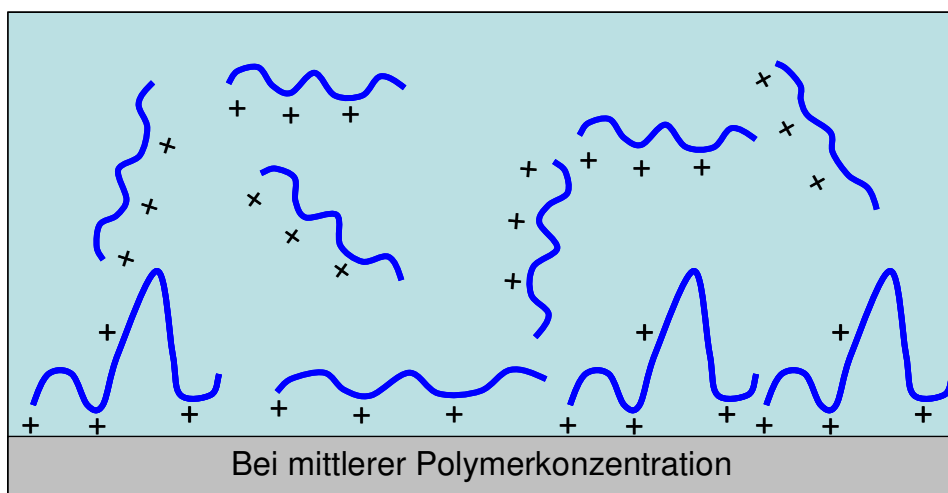


Abbildung 101: Schlaufenartige Polymeradsorption an eine geladene Oberfläche aus einer Polymerlösung mit mittlerer Konzentration

Die Polymere adsorbieren dann nicht mehr flach an die Substratoberfläche, sondern bilden wegen dem geringeren Platz pro Molekül an der Oberfläche

Schlaufen und verbrauchen einzeln weniger Oberfläche. So kann eine größere Menge an Polymeren angelagert werden.

Geht man beim Adsorptionsexperiment von einer hochkonzentrierten Polymerlösung aus, so werden die Polymere überwiegend bürstenartig adsorbiert (Abbildung 102). Sie haben nur mit wenigen Polymersegmenten direkten Kontakt mit der Oberfläche und der größte Anteil des Polymeren ragt in die Lösung. Der Anteil der adsorbierten Polymeren, der von der Oberfläche in das Medium ragt, gehört zur diffusen Schicht und beeinflusst das Zetapotenzial nicht.

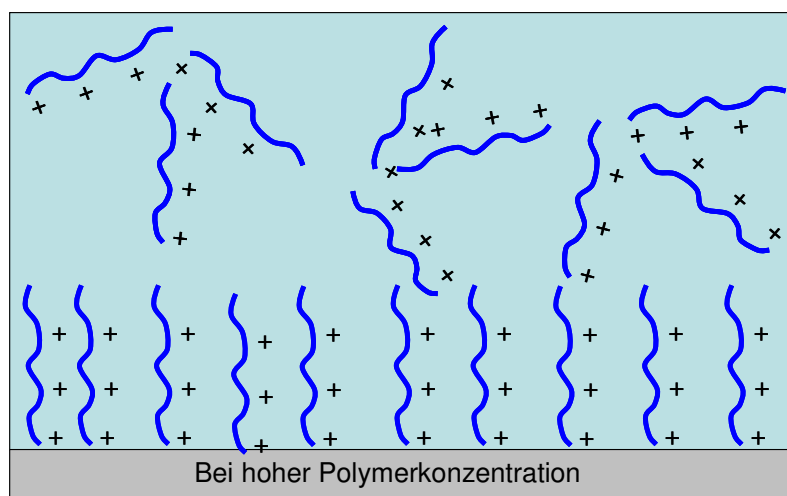


Abbildung 102: Bürstenartige Polymeradsorption an eine geladene Oberfläche aus einer Polymerlösung mit hoher Konzentration

4.5 Berechnung des Polymerverbrauchs für eine Papiersuspension im Hinblick auf die Bildung von polymeren Ablagerungen

Die Bestimmung der Adsorptionskapazität der Füll- und Faserstoffe kann nur Hinweise auf die tatsächlich wirksamen Polymerkonzentrationen und Adsorptionsmengen in der technischen Praxis liefern. Die komplizierten Verhältnisse für Transport und Verteilung der Polymeren zwischen wässriger Phase (Prozesswasser), mobilen Partikeln (Füll- und Faserstoffe) und stationärer Phase (Wandungen), werden in Abbildung 103 erkennbar, die die Flüsse im Konstantteil einer Papiermaschine vereinfacht wiedergibt.

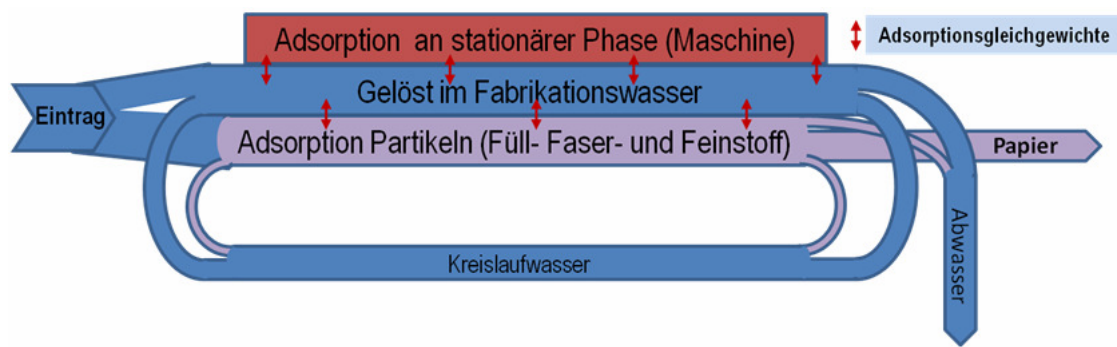


Abbildung 103: Darstellung der Flüsse im Konstantteil einer Papiermaschine

Die untersuchten Papieradditive werden im üblichen Dosierbereich schon fast vollständig an den Faserstoff gebunden, wenn die Konkurrenzadsorption mit dem Füllstoff nicht berücksichtigt wird (Abbildung 104 bis Abbildung 107).

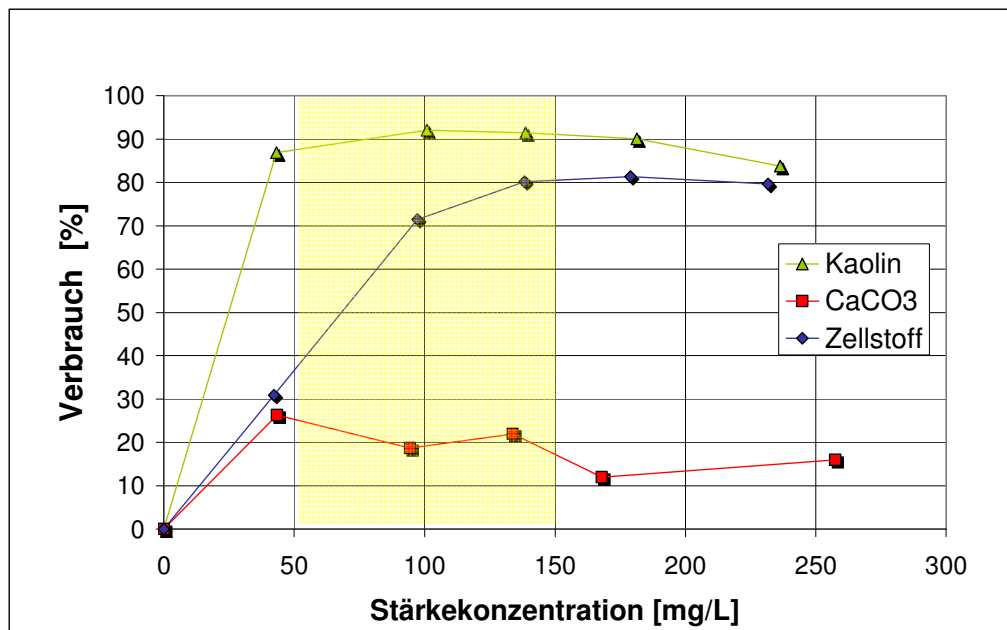


Abbildung 104: Vergleich des Stärkeverbrauchs durch die unterschiedlichen Papierrohstoffe in Abhängigkeit von der Stärkekonzentration (gelb markierte Werte zeigen den bei der Papierherstellung üblichen Dosierbereich für kationische Stärke)

In den vier Abbildungen sind die prozentualen Polymerverbräuche für die eingesetzten kationisch geladenen Polymeren durch die Papierrohstoffe in Abhängigkeit der Polymerkonzentration vergleichend dargestellt. Die gelb markierten Bereiche stellen die üblichen Zugabemengen der Polymere pro Liter Papierslurry während des Herstellungsprozesses dar.

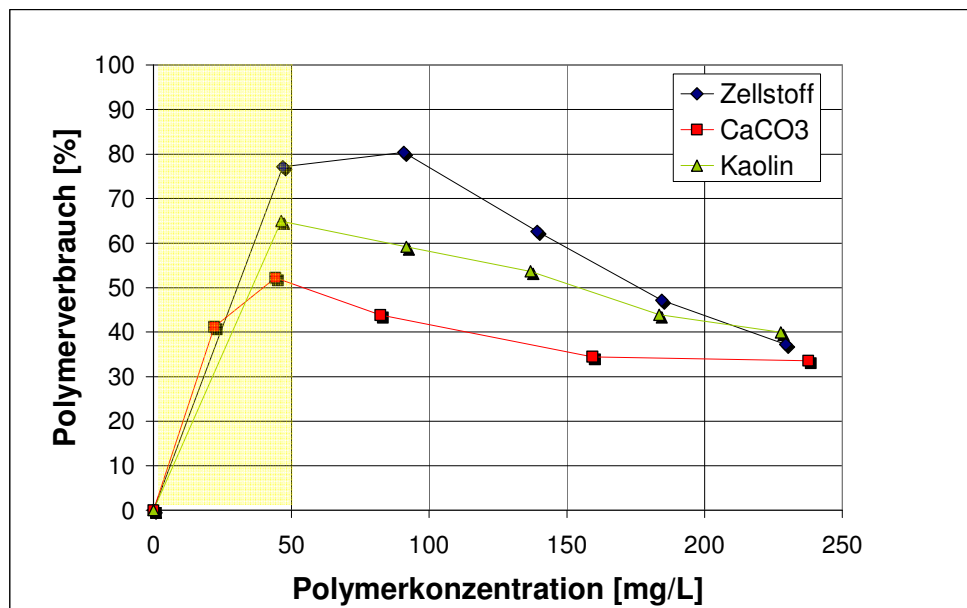


Abbildung 105: Vergleich des Polymerverbrauchs durch die unterschiedlichen Papierrohstoffe in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (gelb markierte Werte zeigen den bei der Papierherstellung üblichen Dosierbereich für c-PAM (LD= +1,1 mmol/L, M= 2 Mio. g/mol))

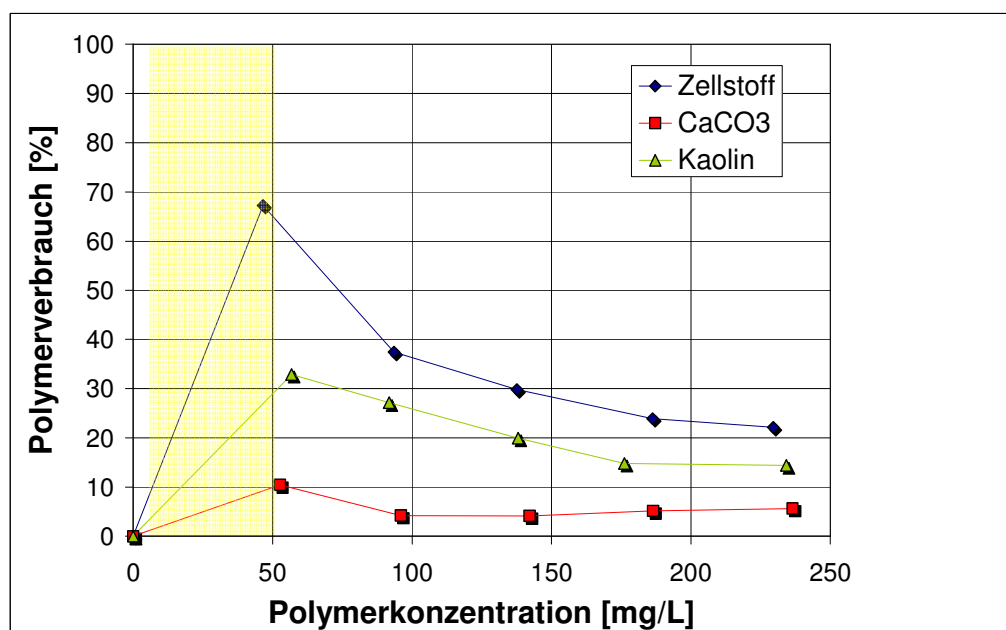


Abbildung 106: Vergleich des Polymerverbrauchs durch die unterschiedlichen Papierrohstoffe in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (gelb markierte Werte zeigen den bei der Papierherstellung üblichen Dosierbereich für c-PVAm (LD= +4 mmol/L, M= 520.000 g/mol))

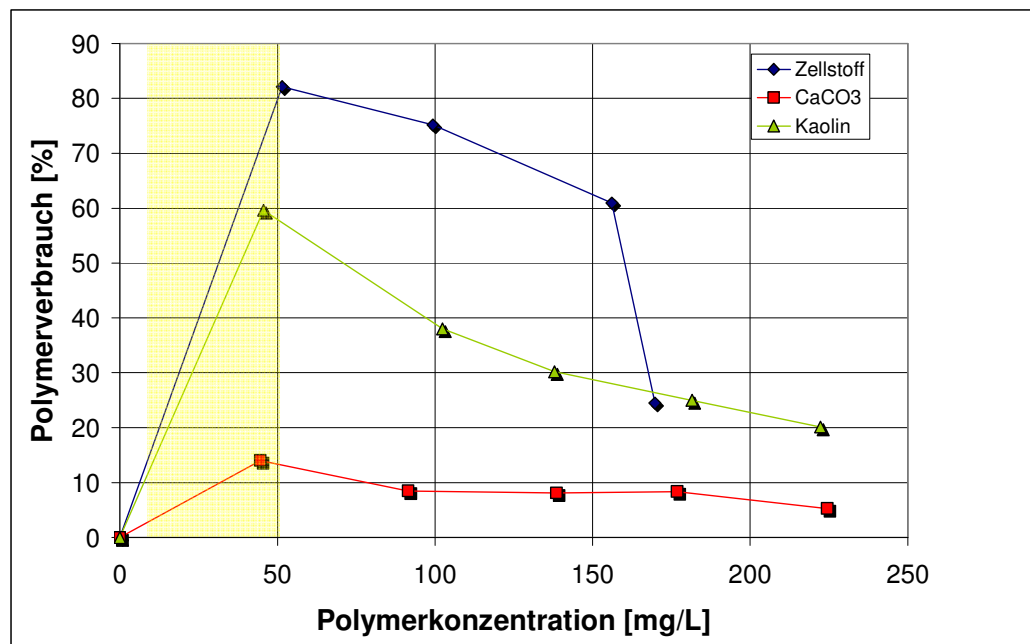


Abbildung 107: Vergleich des Polymerverbrauchs durch die unterschiedlichen Papierrohstoffe in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration (gelb markierte Werte zeigen den bei der Papierherstellung üblichen Dosierbereich für c-PEI (LD= +6,5 mmol/L, M= 1,2 Mio. g/mol))

In Tabelle 12 sind maximalen Polymerverbräuche durch die Fasern für die üblichen Dosierbereiche der Polymeren beim Papierherstellungsprozess zusammengestellt.

Tabelle 12: Berechnete Polymerverbräuche durch den Faserstoff einer Papierslurry

Polymer	Polymerdosis pro Feststoffanteil der Papierslurry [%]	C _{min} [mg/L]	C _{max} [mg/L]	Polymerverbrauch durch Faser bei C _{max} [%]*
c-Stärke	0,5-1,5	50	150	80
c-PEI	0,1-0,5	10	50	78
c-PAM	0,01-0,1	1	10	80**
c-PVAM	0,01-0,1	1	10	70**
* Werte aufgrund der Adsorptionsisothermen berechnet				
** Werte bei c= 50 mg/L abgelesen, da keine kleineren Polymerkonzentrationen untersucht wurden.				

Die im Wasser übrig bleibende Polymermenge wird dann noch weitgehend von den Füllstoffen aufgebraucht. Somit würden die untersuchten Papieradditive fast vollständig durch die Papierrohstoffe, dem Füll- und Faserstoff, aus der Papiermaschine bei der Papierproduktion ausgeschleust werden, wenn genügend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung des Adsorptionsvorgangs zur Verfügung stünde, wie es im Laborexperiment der Fall war. Dies entspricht aber nicht der Realität. Wegen den kurzen Direkt-Kontaktzeiten (maximal eine Minute) der Papieradditive mit dem Zellstoff und den Füllstoffen während des Papierherstellungsprozesses kann nicht die gesamte zugegebene Menge an Polymeren an den Teilchen des Papierstoffs adsorbiert werden und bleibt somit im Kreislaufwasser erhalten, wo es sich wegen der Prozesswasser-Kreislaufschließung anreichern kann. Zusätzlich wird durch die stark turbulente Strömung während des Herstellungsprozesses das Polymere weiterhin an der Adsorption gehindert. Somit ist davon auszugehen, dass entgegen dem ersten Augenschein der Messungen zunächst ein erheblicher Teil der geladenen Polymeren im Kreislaufwasser bleibt.

Mit den Einzelergebnissen der Adsorption der Papieradditiven an Füll- bzw. Faserstoffe lassen sich für das Drei-Komponentensystem Polymer/Zellstoff/Füllstoff die Polymerverbräuche berechnen. Für eine 1%ige Modell-Papiersuspension, die aus 30% Füllstoff- (Calciumcarbonat oder Kaolin) und 70% Faserstoff besteht, ergeben sich folgende Polymerverbräuche, die in Tabelle 13 zusammengestellt sind. Ein erheblicher Anteil des Additivs bleibt hier in Lösung und wird nicht durch die Papierrohstoffe verbraucht. Das Polymere bleibt im Kreislaufwasser erhalten.

Tabelle 13: Berechnete Polymerverbräuche durch Modellsuspensionen bestehend aus 30% Füllstoff und 70% Zellstoff bei maximaler Polymerdosis

Polymer	Polymerdosis pro Feststoffanteil der Papierslurry [%]	c_{\min} [mg/L]	c_{\max} [mg/L]	Polymerverbrauch Zellstoff/CaCO ₃ bei c_{\max} [%]	Polymerverbrauch Zellstoff/Kaolin bei c_{\max} [%]
c-Stärke	0,5-1,5	50	150	80,95	92,86
c-PEI	0,1-0,5	10	50	82,52	85,83
c-PAM	0,01-0,1	1	10	83,33	85,42
c-PVAM	0,01-0,1	1	10	70,97	73,42

Im laufenden Betrieb stellt sich eine stationäre Konzentration des Polymeren ein, die davon abhängt, welche Additivmenge pro Zeiteinheit dosiert wird und wie viel durch Adsorption an den Füll- und Faserstoffen sowie mit dem Restabwasser ausgetragen wird. Die entsprechenden Maschinenaggregate werden dauerhaft mit einer wässrigen Polymer-Lösung der Gleichgewichtskonzentration gespült. An diesen könnte sich eigentlich kein echtes Adsorptionsgleichgewicht einstellen, weil die Konzentration in der Lösung immer ergänzt wird. Dass der Polymerfilm aber trotzdem nicht dauernd dicker wird, beruht auf der Hydrodynamik der strömenden Lösung.

4.6 Bestimmung des Ablagerungsverhaltens von polymeren Papieradditiven an Stahloberflächen mit Hilfe der QCM

Zur quantitativen Bestimmung der Polymerbelegung von Papiermaschinenmaterialien, insbesondere der Stahloberfläche, wurde die Mikroquarzwägung mit einem stahlbeschichteten Schwingquarz verwendet. Die Ablagerungsmessung der Polymere am stahlbelegten Schwingquarz wurde bei 5, 15, 25, 35, 45 und 55 MHz durchgeführt. Für die Auswertung der Ergebnisse wurde die erste Obertonfrequenz von 15 MHz ausgewählt, weil bei dieser Frequenz die Messschwankungen durch äußere Einflüsse, wie der Temperaturschwankung oder Vibrationen, am geringsten sind (siehe Kapitel 3.4). In Abbildung 108 ist als Beispiel für eine Einzelmessung eines Polymeren mit der Schwingquarzzaage die Adsorption von kationisch modifiziertem Polyacrylamid an den Stahlsensor bei einer Konzentration von 150 mg/L gezeigt.

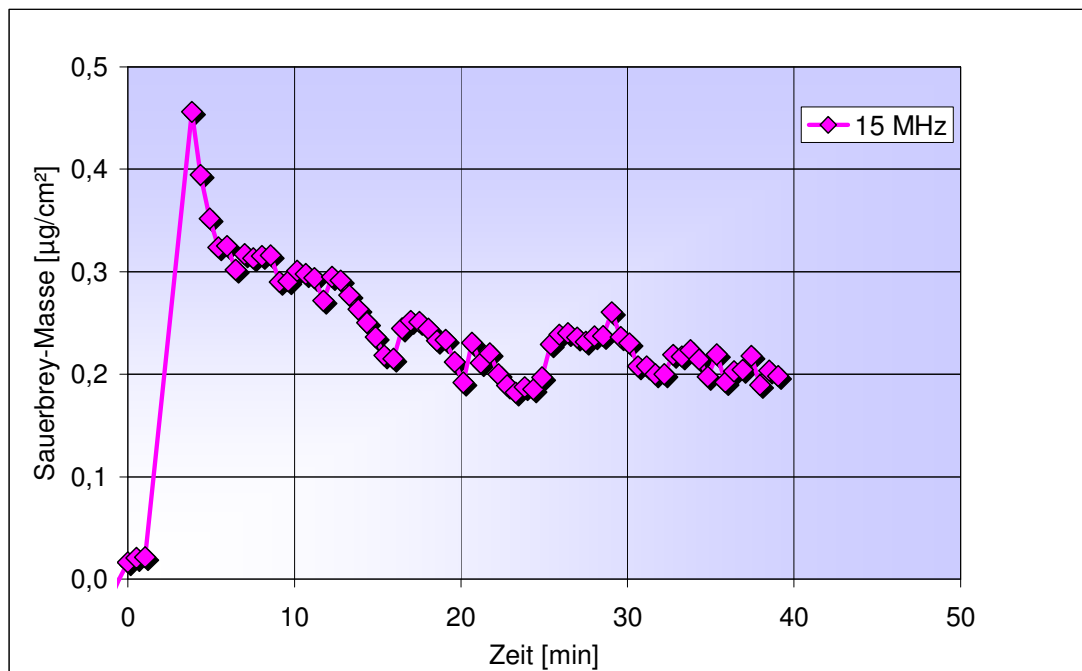


Abbildung 108: Zeitlicher Verlauf der Adsorption eines Polymeren, hier: kationisch modifiziertes Polyacrylamid, an einer Stahloberfläche gemessen mit Hilfe der Schwingquarzwage ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Es zeigt sich nach der Zugabe der Polymerlösung bei der Zeit $t = 0$ ein steiler Anstieg der Sauerbrey-Masse und somit der messwirksamen adsorbierten Menge an Polymeren an die Stahloberfläche. Nach etwa 30 min sinkt die Sauerbrey-Masse dann auf einen konstanten Wert. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass nach einer ersten Adsorption ein Teil der adsorbierten Polymere wieder von der Stahloberfläche desorbiert, weil sich die Polymerknäuel an der Oberfläche an der Substratoberfläche umlagern und somit einen größeren Platz auf der Stahloberfläche in Anspruch nehmen. Der Anstieg der adsorbierten Polymermenge am Anfang der Messung und das anschließende Desorbieren eines Polymeranteils wurde bei fast allen untersuchten Polymeren beobachtet. Es stellte sich nach einer gewissen Dauer der Messung ein Adsorptionsgleichgewicht ein, bei dem die adsorbierte Polymermenge an Stahl konstant blieb. Nach einer Zeit von zwei Stunden war normalerweise das Adsorptionsgleichgewicht für die Adsorption von Polymeren an Stahl erreicht. Nach dieser Zeit konnten die Messpunkte der Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen bestimmt werden.

Kationisch modifizierte Polyacrylamide

Kationisch modifizierte Polyacrylamide mit hohem Molekulargewicht werden von der Stahloberfläche in größerer Menge adsorbiert als Polymere mit kleinerem Molekulargewicht und gleicher Ladungsdichte. Mit steigender Ladungsdichte fällt die adsorbierte Menge an Polymerem ab (Abbildung 109).

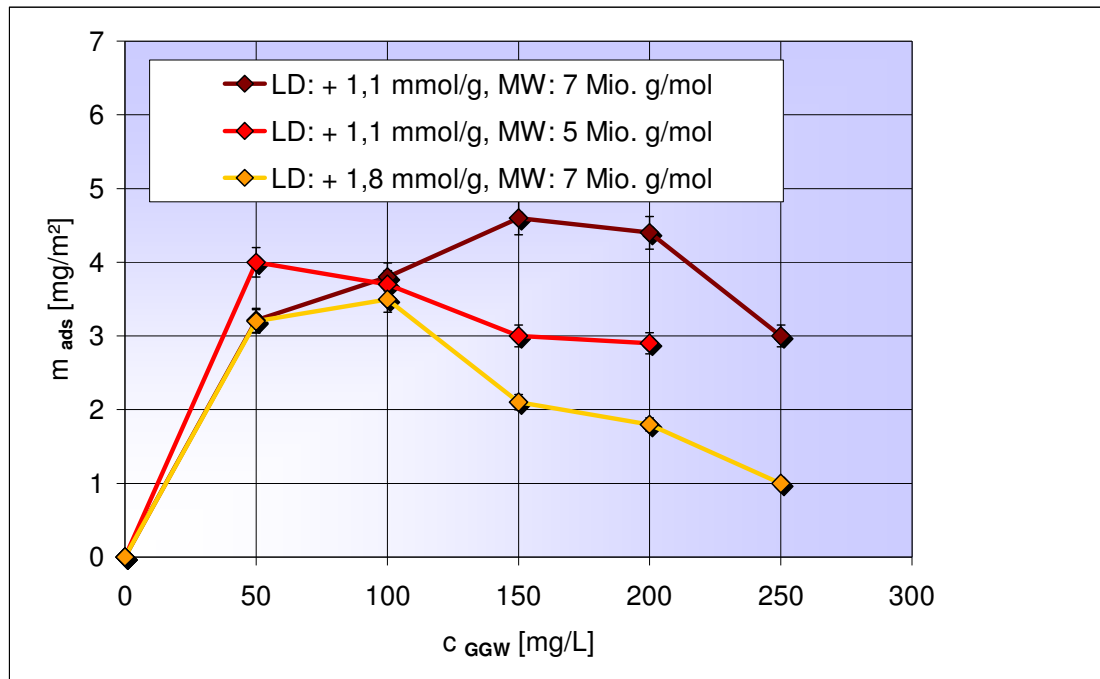


Abbildung 109: Adsorptionsisothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyacrylamiden mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Ladungsdichten ($c_{\text{Salz}} = 0,017 \text{ mol/L}$)

Es wird in Abbildung 109 ein Absinken der adsorbierten Menge mit steigender Gleichgewichtskonzentration deutlich. Dies könnte dadurch hervorgerufen werden, dass die kationisch modifizierten Polyacrylamide in Lösung bei höherer Konzentration Verhängungsnetzwerke ausbilden, die die einzelnen Polymere daran hindern, sich an die Stahloberfläche abzulagern. Das Verhängungsnetzwerk wird noch zusätzlich begünstigt, da die Lösung für die Adsorptionsmessung an Stahl während der Messung nicht gerührt wurde. Das Absinken der adsorbierten Polymermenge an Stahl mit steigender Polymerkonzentration wird auch durch die lichtmikroskopischen Untersuchungen der mit Polymer belegten Stahlsensoren bestätigt (Abbildung 110, Abbildung 111 und Abbildung 112).

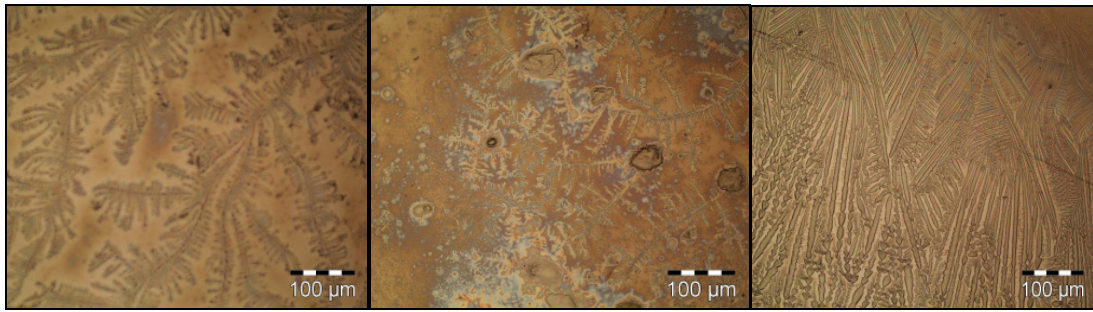


Abbildung 110: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PAM, LD: +1,1 mmol/g, MW: 7 Mio. g/mol. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50 über 150 auf 250 mg/L

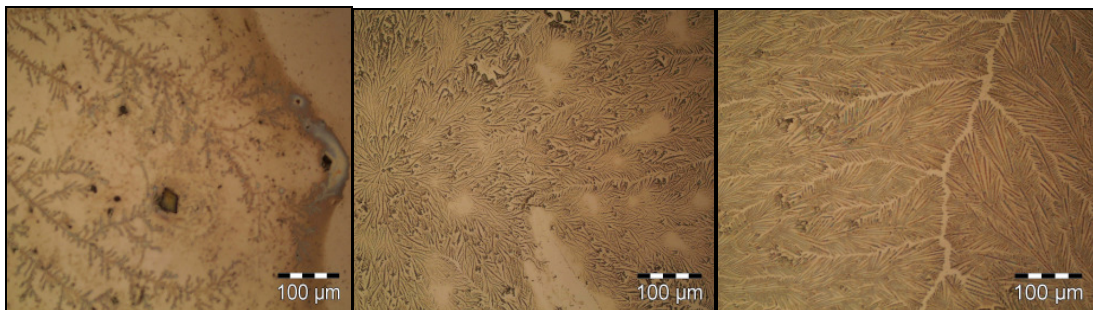


Abbildung 111: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PAM, LD: +1,1 mmol/g, MW: 5 Mio. g/mol. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50 über 150 auf 250 mg/L

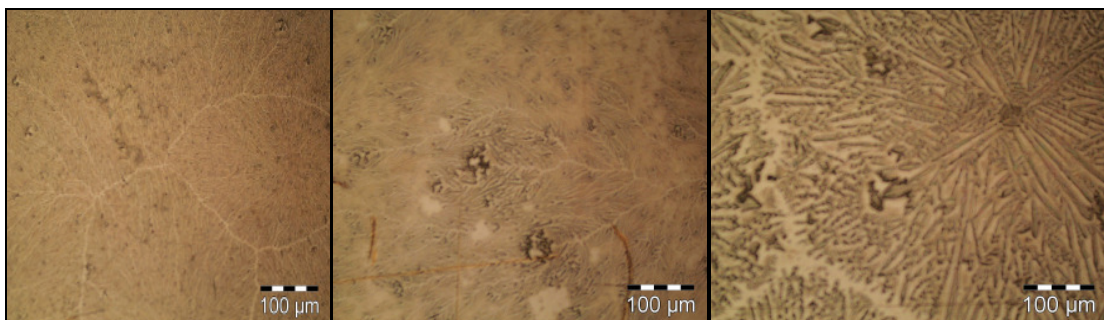


Abbildung 112: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PAM, LD: +1,8 mmol/g, MW: 7 Mio. g/mol. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50 über 150 auf 250 mg/L

Die adsorbierten Polymere lagern sich beim Trocknen nadelförmig auf der Stahloberfläche ab und bilden eine Art fraktale Struktur auf der Oberfläche aus. Bei einer Gleichgewichtskonzentration von 250 mg/L sehen die Nadeln

dicker aus und sind voneinander separiert. Daraus könnte man schließen, dass sich ursprünglich stärker gequollene Polymere an der Stahloberfläche zu dickeren Nadeln ablagern.

Die nadelförmigen Polymerablagerungen entstehen durch die Wechselwirkungen zwischen dem Polymeren und der Substratoberfläche. Sind die Wechselwirkungen zwischen dem Polymeren und der Substratoberfläche stärker als zwischen den Polymeren untereinander, dann kommt es zu keiner Domänenausbildung und das adsorbierte Polymere würden unstrukturiert adsorbieren und einen glatten Film ausbilden. Durch die Ladungen entlang der Polymerkette stoßen sich die geladenen Segmente ab und suchen den größtmöglichen Abstand voneinander. Das bedeutet, dass sich die ungeladenen Polymersegmente zu einer Phase zusammenlagern und die geladenen Segmente sich im größtmöglichen Abstand zueinander auf der Oberfläche ablagern. Dies würde die Bildung der fraktalen Nadelstrukturen auf der Stahloberfläche erklären. Eine strukturierte Oberfläche kann auch entstehen, falls die Sensoroberfläche geladene Domänen aufweist, an denen die Polymere durch Elektrosorption abgelagert werden. Bei allen untersuchten Polyelektrolyten wurde die Bildung der nadelförmigen Ablagerungen an Stahloberflächen beobachtet.

Kationisch modifizierte Polyvinylamine

Bei kationisch modifizierten Polyvinylaminen wird mit steigender Molmasse des Polymeren von der Stahloberfläche eine größere Menge des Polymeren adsorbiert. Diese Tatsache weist auf eine bürstenartige Adsorption der Polymerketten an die Stahloberfläche hin. Mit steigender Ladungsdichte wird allerdings bei gleicher Gleichgewichtskonzentration die adsorbierte Menge an Polyvinylamin an Stahl geringer (Abbildung 113). Durch die intermolekulare Abstoßung der geladenen Polymersequenzen wird die Adsorption an die Substratoberfläche gehemmt und somit können die höher geladenen Polyvinylamine nicht so effektiv an die Oberfläche adsorbieren.

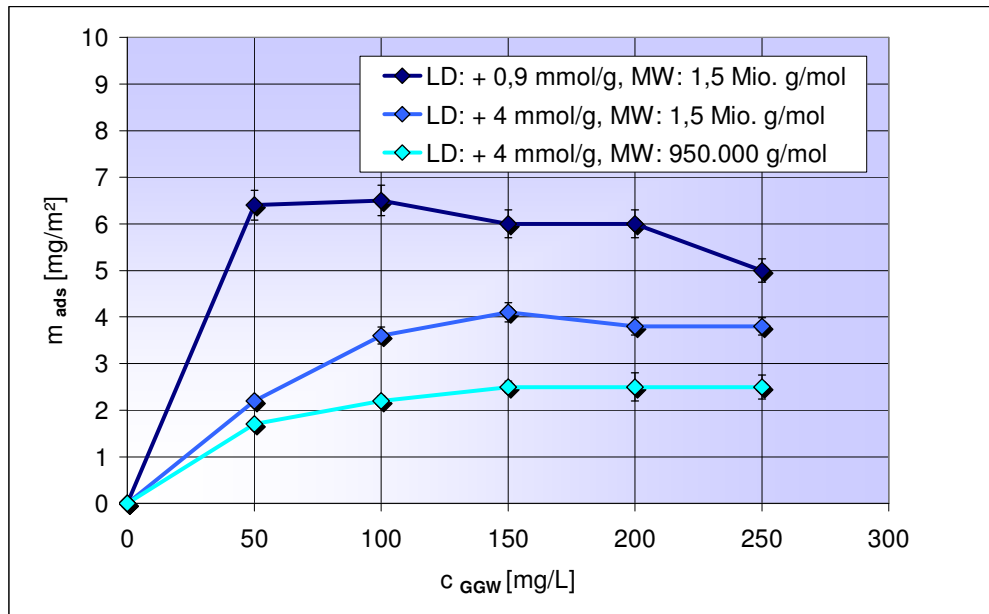


Abbildung 113: Adsorptionsisothermen der Adsorption von kationisch modifizierten Polyvinylaminen mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Ladungsdichten ($c_{\text{Salz}} = 0,017 \text{ mol/L}$)

Um die Adsorptionsergebnisse untermauern zu können, wurden auch von den mit Polyvinylamin belegten Stahloberflächen, die für die QCM-Messung verwendet wurden, mikroskopische Bilder angefertigt (Abbildung 114, Abbildung 115 und Abbildung 116).

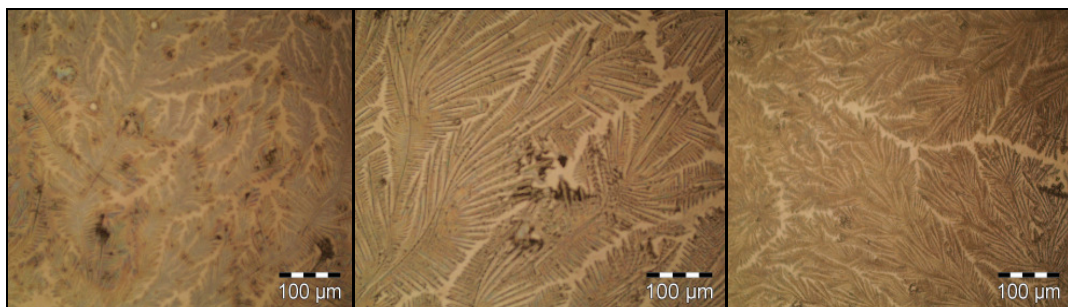


Abbildung 114: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PVAm, LD: +0,9 mmol/g, MW: 1,5 Mio. g/mol. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50-150-250 mg/L

Die dunkelbraunen nadelförmigen Bereiche zeigen die mit Polymer belegten Stahlflächen, die hellbraunen Bereiche zeigen den unbelegten Stahl. Wegen der besseren Übersicht werden hier nur die mikroskopischen Bilder der Konzentration von 50, 150 und 250 mg/L gezeigt.

Wenn man den Verlauf der Isothermen mit den Mikroskopiebildern vergleicht,

erkennt man, dass die Bedeckung der Stahloberflächen mit dem Polymeren mit dem Verlauf der Isothermen gut übereinstimmt. Die Adsorptionsisothermen erreichen schon nach dem ersten Messpunkt der Kurve ihren Sättigungsbereich (Abbildung 113). Die Form der Polymerablagerung ist bei allen aufgenommenen Bildern ähnlich (Abbildung 114, Abbildung 115, Abbildung 116).



Abbildung 115: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PVAm, LD:+4 mmol/g, MW: 1,5 Mio. g/mol. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50-150-250 mg/L



Abbildung 116: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PVAm, LD:+4 mmol/g, MW: 950.000 g/mol. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50-150-250 mg/L

Anionisch modifizierte Polyacrylamide

Generell adsorbieren die anionisch geladenen Polyacrylamide in geringeren Mengen an die Stahloberflächen als kationisch geladene Polymere. Anionisch modifizierte PAM mit höherer Ladungsdichte (Abbildung 117), aber gleichem Molekulargewicht adsorbieren bei geringen Polyelektrolytkonzentrationen besser an Stahloberflächen als diejenigen mit geringer Ladungsdichte.

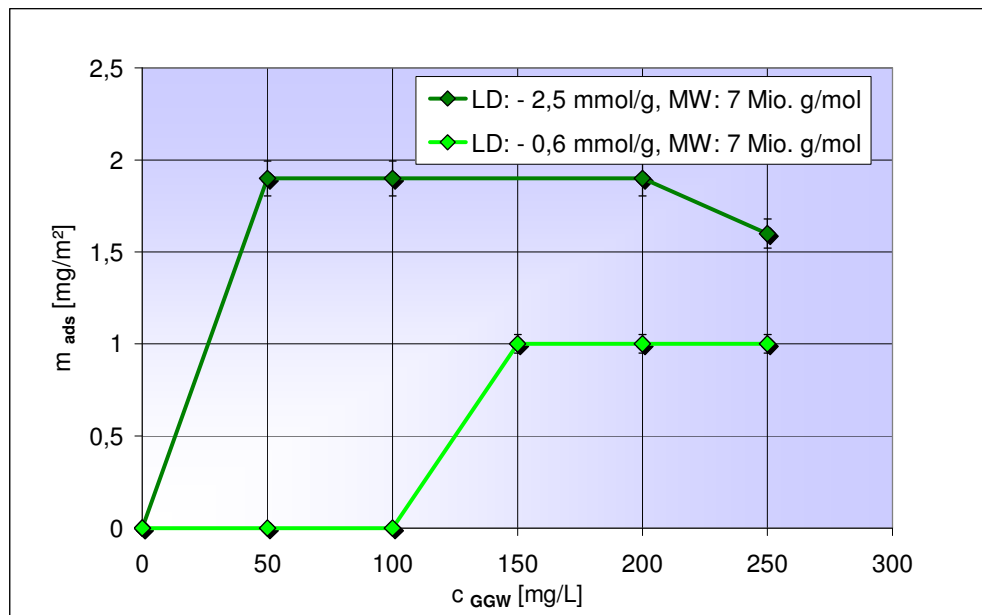


Abbildung 117: Vergleich der Adsorption von anionisch modifizierten Polyacrylamiden an Stahl ($c_{\text{NaCl}} = 0,017 \text{ mol/L}$)

Steigt die Konzentration, so beobachtet man für diejenigen Polymeren mit hoher Ladungsdichte eine Desorption, für die schwächer geladenen hingegen zunehmende Adsorption. Bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen wird nur noch ein kleinerer Teil der Oberfläche belegt. Es bilden sich beim Trocknen kleine Polymerinseln aus (Abbildung 118).

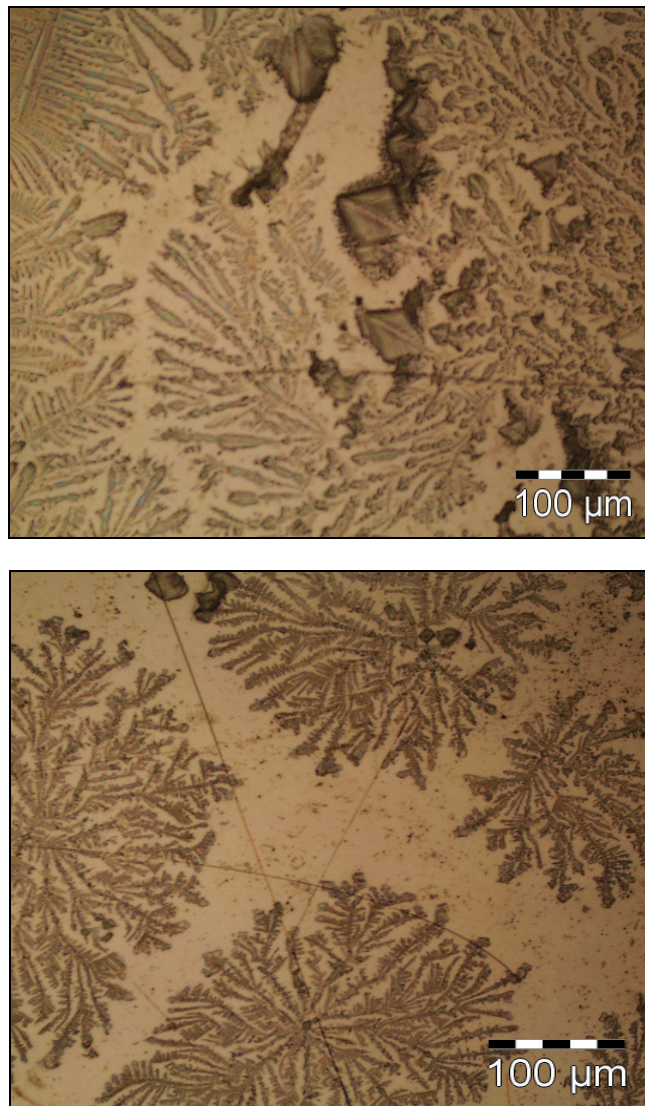


Abbildung 118: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: a-PAM, LD: -2,5 mmol/g, MW: 7 Mio. g/mol. Von oben nach unten steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50 auf 250 mg/L

Bei der Adsorption von anionisch modifiziertem Polyacrylamid mit einer Ladungsdichte von $-0,6$ mmol/g wachsen bei einer Gleichgewichtskonzentration ab 150 mg/L feine Nadeln auf der Stahloberfläche auf, die sich zu einer Art fraktaler Struktur zusammenlagern (Abbildung 119).

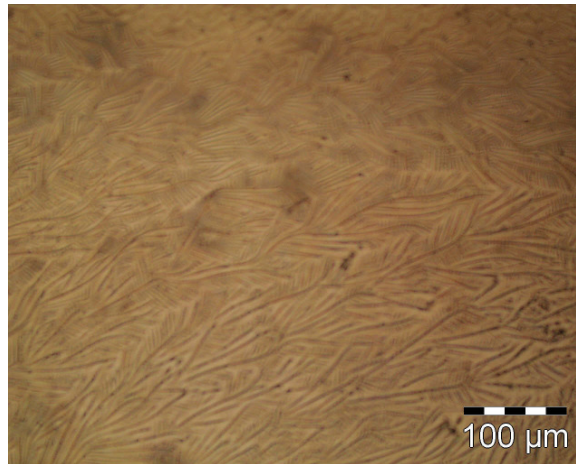


Abbildung 119: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines getrockneten Polymerfilms auf dem Stahlsensor. Polymer: α -PAM, LD: $-0,6 \text{ mmol/g}$, MW: 7 Mio. g/mol bei $c = 150 \text{ mg/L}$

Kationisch modifiziertes Polyethylenimin

c-PEI adsorbiert bei kleinen Polyelektrolytkonzentrationen in großer Menge an die Stahloberfläche. Überraschenderweise wird bei Vorliegen einer höheren Polyelektrolytkonzentration in der Lösung weniger Polymer am Stahl adsorbiert.

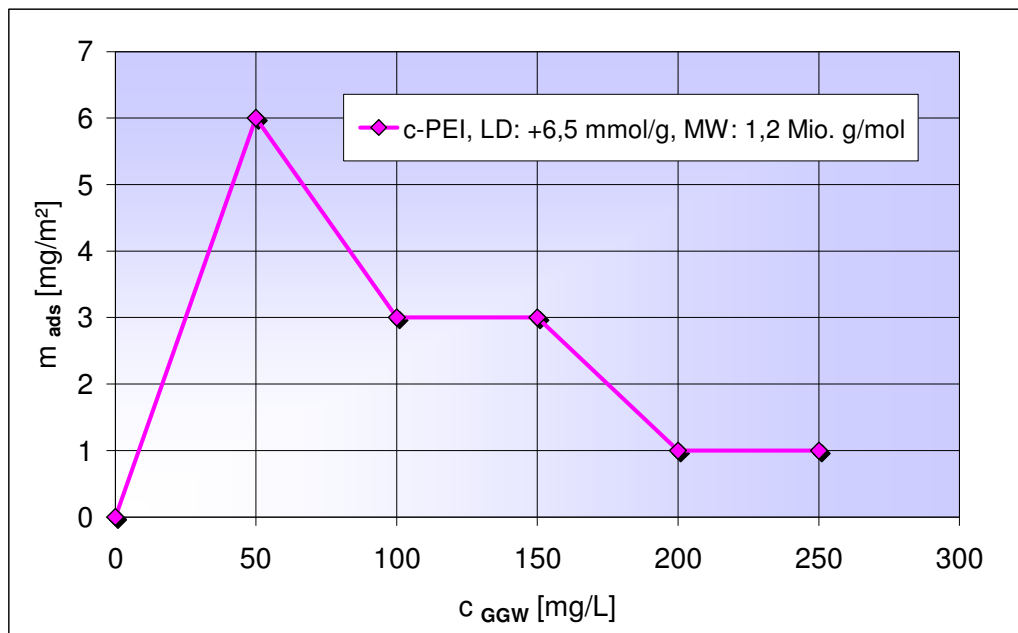


Abbildung 120: Adsorption von Polyethylenimin an eine Stahloberfläche ($c_{\text{NaCl}} = 0,017 \text{ mol/L}$)

Dies kann damit zusammenhängen, dass c-PEI in Kochsalzlösung ab einer kritischen Konzentration von 49 mg/L Verhängungsnetzwerke ausbildet

(Tabelle 5), die die einzelnen Polymere daran hindern, aus hochkonzentrierter Lösung an die Stahloberfläche zu adsorbieren (Abbildung 120). Vergleicht man jetzt die Messergebnisse der Adsorption von Polyethylenimin mit den dazugehörigen mikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 121), so ist festzustellen, dass die Belegung der Stahloberfläche mit Polyethylenimin die Ergebnisse der Adsorptionsmessung optisch sichtbar macht. Die mikroskopischen Bilder zeigen, dass die Flächenbelegung mit dem Polymeren mit einer Gleichgewichtskonzentration von 50 mg/L auf 250 mg/L sinkt. Die Fläche ist bei der höchsten Gleichgewichtskonzentration nur noch zum Teil belegt.

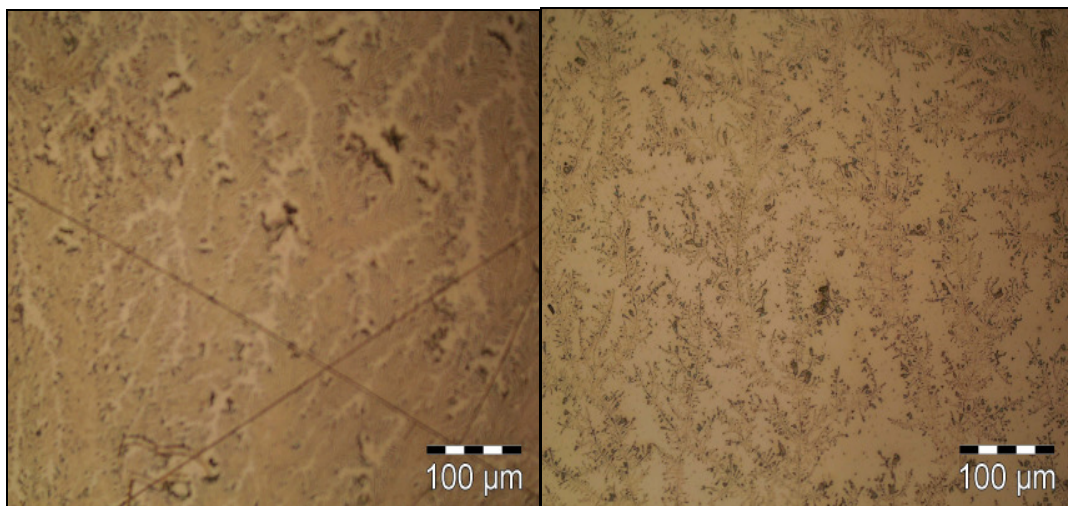


Abbildung 121: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PEI, LD: + 6,5 mmol/g, MW: 1,2 Mio. g/mol. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50 auf 250 mg/L

Die Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop der mit PEI belegten Stahlsensoren zeigen noch einmal, wie sich die Polymerpartikel auf der Oberfläche abgelagert haben (Abbildung 122). In der oberen Abbildung sieht man, dass die PEI-Partikel unaggregiert auf der Stahloberfläche adsorbiert sind. In der unteren Abbildung liegen die c-PEI-Partikel in assoziierter Form auf der Oberfläche vor und es ist ein geringerer Anteil der Stahlsensoroberfläche mit dem Polymeren belegt. Das deutet darauf hin, dass sich die Polyethylenimine in einer Polymerlösung mit höherer Konzentration in Form von Verhängungsnetzwerken an die Stahloberfläche sich ablagern.

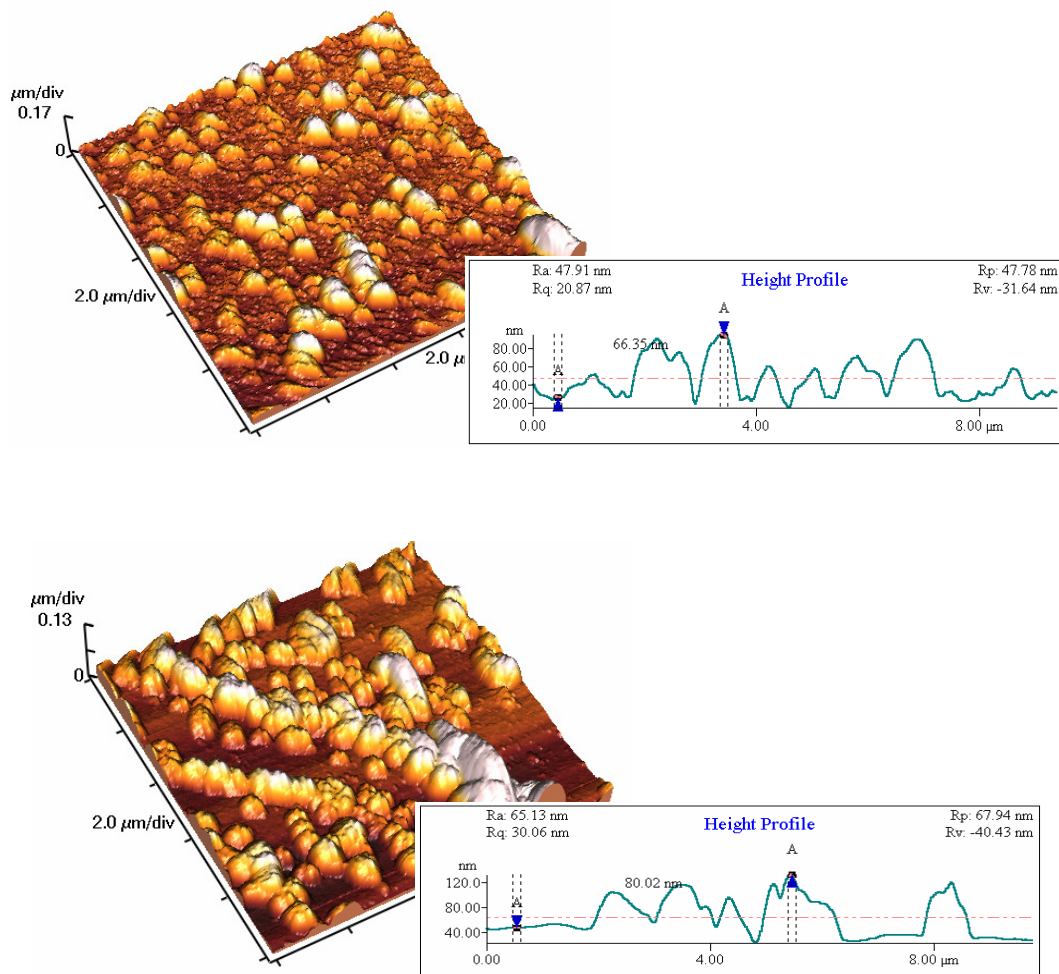


Abbildung 122: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-PEI, LD: +6,5 mmol/g, MW: 1,2 Mio. g/mol. Von oben nach unten steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 50 und 250 mg/L

Als Letztes wurde noch die Adsorption von kationischer und anionischer Stärke an Stahloberflächen untersucht. Die kationische Stärke adsorbiert stark an die Stahloberfläche. Die anionische Stärke zeigt hingegen keine starke Tendenz sich auf der Stahloberfläche abzulagern (Abbildung 123).

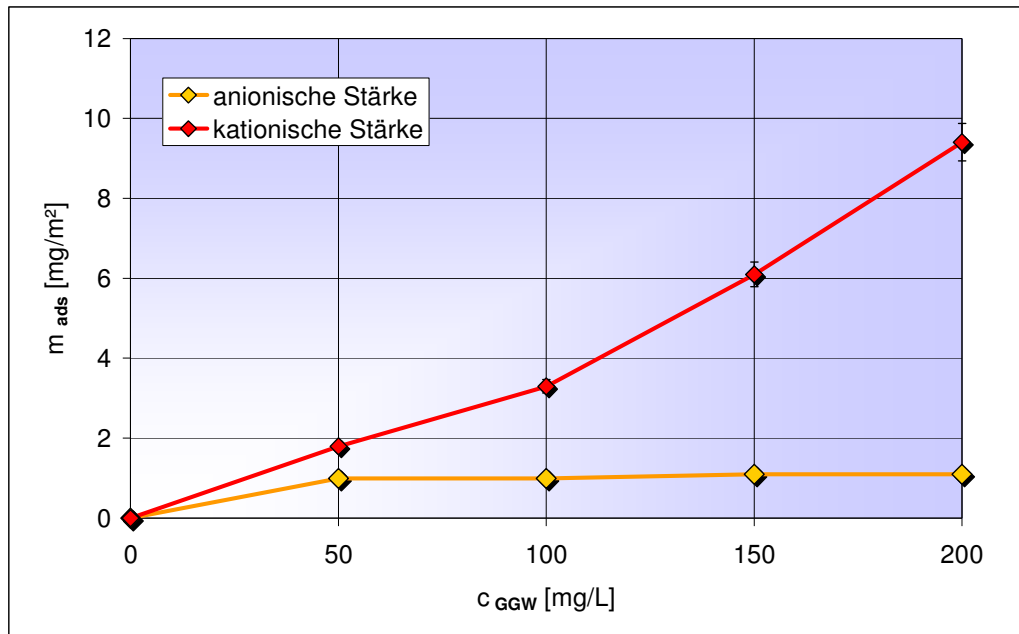


Abbildung 123: Vergleich der Adsorption von anionischer und kationischer Stärke an einer Stahloberfläche

Die lichtmikroskopische Aufnahme der mit anionischer Stärke belegten Stahloberfläche zeigt eine geringe Belegung mit anionischer Stärke (Abbildung 124).

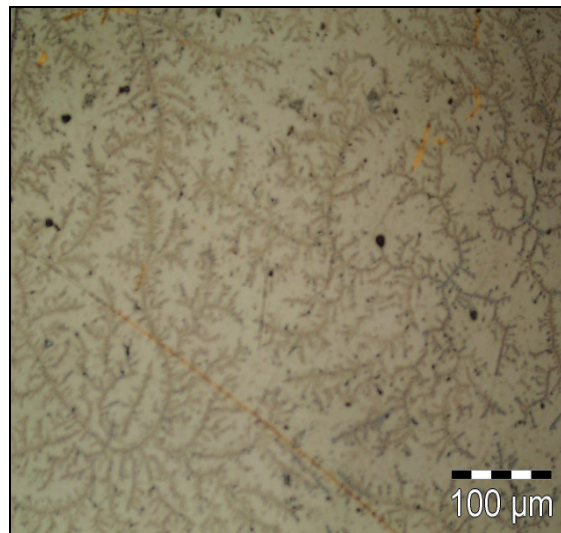


Abbildung 124: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: anionische Stärke, Konzentration der Polymerlösung: 150 mg/L

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der mit kationischer Stärke belegten Stahloberfläche zeigen eine Zunahme der Flächenbelegung mit steigender

Gleichgewichtskonzentration und unterstützen so die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen mit der Schwingquarzwaage (Abbildung 125).



Abbildung 125: Lichtmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Polymerfilmen auf dem Stahlsensor. Polymer: c-Stärke. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 150 auf 250 mg/L

Für die mit kationischer Stärke belegten Oberflächen konnten auch mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie im contact mode Aufnahmen der Oberfläche angefertigt werden (Abbildung 126). Als Ergebnis erhielt man Bilder der Oberfläche und gleichzeitig eine Information über die Dicke der Stärkeschicht auf dem Stahlsensor.

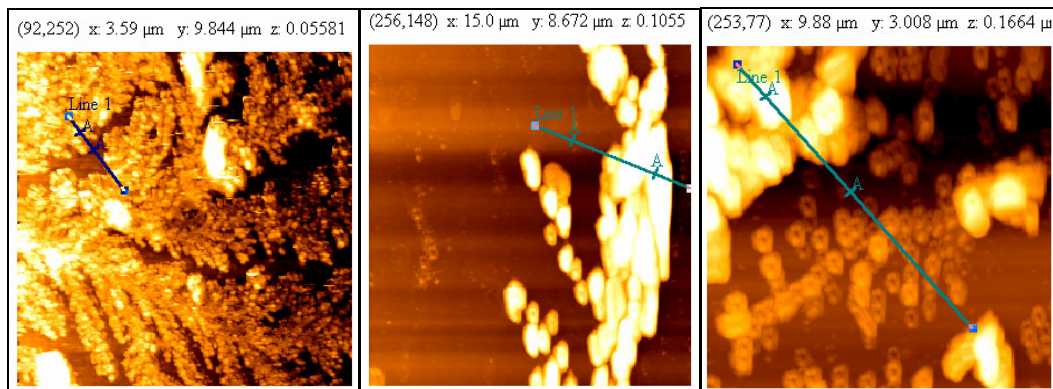


Abbildung 126: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von getrockneten Stärkefilmen auf dem Stahlsensor. Von links nach rechts steigt die Konzentration der verwendeten Polymerlösungen von 150 auf 250 mg/L

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der mit AFM ermittelten Dicke der adsorbierten Stärkeschicht und der adsorbierten Stärkemenge, die mit der QCM bestimmt wurde (Abbildung 127).

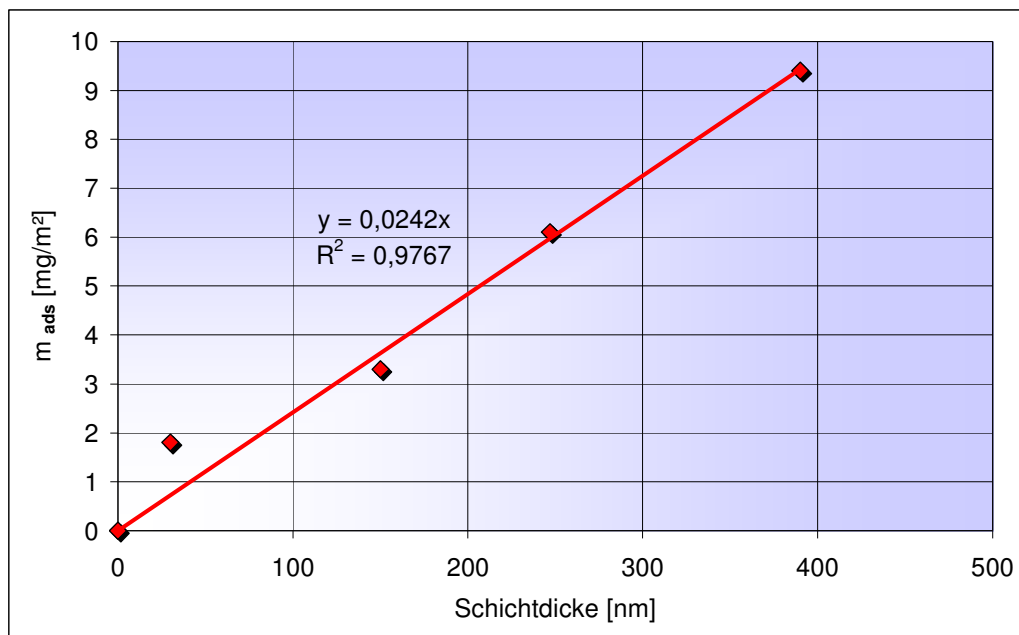


Abbildung 127: Vergleich der Schichtdicke der mit kationischer Stärke belegten getrockneten Stahloberfläche mit der adsorbierten Stärkemenge

Aus der Literatur bekannt ist die bakterizide Wirkung von kationisch modifizierten Polymeren. Um die Wirkung der polymeren Papieradditive auf die Biofilmbildung zu überprüfen, wurden einige kationische Polymere ausgewählt und die Biofilmbildung mit Hilfe der Schwing-Quarz-Waage (QCM) und einem bekannten Versuchsaufbau¹⁰⁵ untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass bei Zudosierung einer 0,03%igen Lösung einer kationischen Stärke zur Bakteriensuspension ein verstärktes Biofilmwachstum im Vergleich zur Biofilm-Referenz eintritt (Abbildung 128). Während die untersuchten synthetischen, kationischen Polymere die Biofilmbildung inhibieren, begünstigt die kationische Stärke das Filmwachstum. Die kationische Stärke enthält allerdings sehr viel weniger kationische Gruppen als die synthetischen Polyelektrolyte.

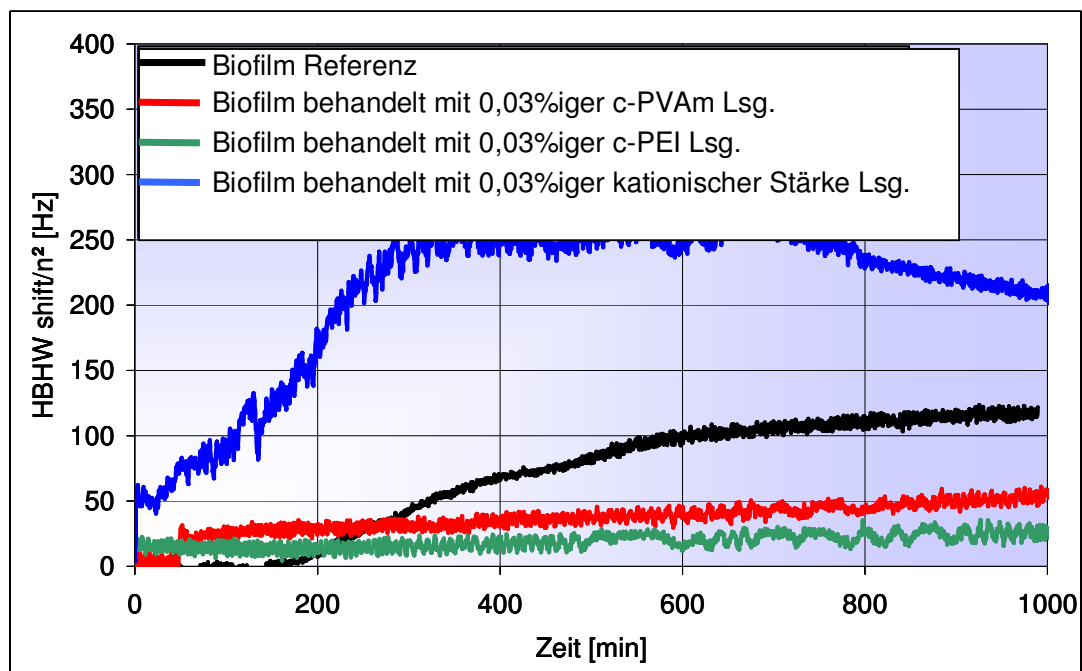


Abbildung 128: Einfluss der frei flotierenden kationischen Polymere auf die Biofilmbildung

Bei der Adsorption von geladenen Polymeren an Stahloberflächen wird insgesamt festgestellt, dass die Polymerketten in stark gestreckter Form an die Oberfläche unter Ausbildung von Schwänzen oder Schlaufen adsorbieren. Das schließt man aus der Information, dass Polymere mit hohem Molekulargewicht in größerer Menge adsorbiert werden als solche mit kleinem Molekulargewicht. Die Polymere adsorbieren wahrscheinlich überwiegend in der Form an die Stahloberfläche, wie sie auch in Lösung vorliegen. Liegt das Polymere als einzelnes Knäuel in Lösung vor, wird es auch als einzelnes Molekül adsorbieren. Liegt es als Verhängungsnetzwerk in Lösung vor, so wird es in dieser assoziierten Form adsorbieren oder vom Verhängungsnetzwerk in der Lösung zurückgehalten werden, wie es bei den untersuchten Polymeren der Fall ist. Niedrig kationisch geladene Polymere, insbesondere die kationische Stärke, adsorbieren besonders gut an die Stahloberfläche. Kationische Stärke dient an der Stahloberfläche als Anker, Schutzmatrix und Nahrungsquelle für Bakterien, die die Oberfläche von Papiermaschinenteilen kontaminieren.

5 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Materialien aufgeführt und danach die Durchführung der Untersuchungen genauer erläutert.

5.1 Eingesetzte Materialien

Für die Untersuchungen wurden ein Faserstoff, zwei Füllstoffe und mehrere Papieradditive eingesetzt.

5.1.1 Faserstoff

Für die Adsorptionsbestimmung an Zellstoff wurde der Nadelsulfatzellstoff Enocell der Firma Stora Enso mit einer spezifischen Oberfläche von $5 \text{ m}^2/\text{g}$ verwendet.

5.1.2 Füllstoffe

Als Füllstoffe wurden Calciumcarbonat und Kaolin verwendet. Das Calciumcarbonat Hydrocarb 50-GU der Fa. Omya wurde als Pulver mit einem Trockengehalt $> 99 \%$ geliefert. Die Korngrößen sind folgendermaßen verteilt: 50% der Teilchen sind kleiner als $2 \mu\text{m}$ und 98% kleiner als $10 \mu\text{m}$. Die spezifische Oberfläche beträgt $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Das Kaolin SPS der Firma ECC international wurde ebenfalls als Pulver geliefert. Die Korngrößenverteilung unterscheidet sich von der des Hydrocarb. 80% der Teilchen sind kleiner als $2 \mu\text{m}$ und $99,8 \%$ kleiner als $10 \mu\text{m}$. Die spezifische Oberfläche beträgt $14,79 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.1.3 Wasserlösliche Polymere

In den folgenden Tabellen sind die verwendeten Polymere, deren Ladungsdichten und Molekulargewichte (MW) dargestellt. Die Ladungen wurden mittels Polyelektrolyttitration bestimmt.

Polyacrylamide

Es wurden pulverförmige Polyacrylamide mit unterschiedlicher Ladungsdichte und Molmasse eingesetzt. Sämtliche Polyacrylamide stammen von der Firma Ciba SC und sind unter dem Handelsnamen Percol erhältlich.

Tabelle 14: Übersicht über die verwendeten Polyacrylamide

Name	Ladungsart	Ladungsdichte bei 2000 μS [mmol/g]	MW [g/mol]
Percol 155	anionisch	2,5	7 Millionen
Percol 173	anionisch	0,6	7 Millionen
Percol 182	kationisch	1,1	7 Millionen
Percol 164	kationisch	1,8	7 Millionen
Percol 178	kationisch	1,1	5 Millionen
Percol 292	kationisch	1,1	2 Millionen

Polyvinylamine

Die Polyvinylamine stammen von der Firma BASF, sind allesamt kationisch geladen und unter dem Namen Polymin PR als wässrige Lösungen mit einem Wirkstoffgehalt von 7 % erhältlich.

Tabelle 15: Übersicht über die verwendeten Polyvinylamine

Name	Ladungsart	Ladungsdichte bei 2000 μS [mmol/g]	MW [g/mol]
Poymin PR 8180	kationisch	4	1,5 Mio.
Poymin PR 8183	kationisch	4	950000
Poymin PR 8184	kationisch	4	520000
Poymin PR 8178	kationisch	0,88	1,5 Mio.
Poymin PR 8182	kationisch	10,35	1,5 Mio.

Polyethylenimin

Es wurde nur ein Polyethylenimin verwendet, das unter dem Namen Polymin SK von der Firma BASF angeboten wird.

Das Handelsprodukt ist eine wässrige 25 %-ige Lösung mit folgenden Eigenschaften:

Tabelle 16: Verwendetes Polyethylenimin

Name	Ladungsart	Ladungsdichte bei 2000 μS [mmol/g]	MW [g/mol]
Polymin SK	kationisch	6,5	1,2 Millionen

Stärke

Als natürliche Additive wurden in dieser Arbeit anionische Stärke mit dem Handelsnamen Emes KM 2 und einer Ladungsdichte von - 0,368 mmol/g sowie kationische Stärke Emcat C 60 mit einer Ladungsdichte von + 0,929 mmol/g von der Firma Emsland Stärke GmbH verwendet. Vor ihrem Einsatz wurden 10,5 g der Stärke in 1,5 L der 0,017 M Natriumchloridlösung unter Rühren auf 95°C aufgeheizt und 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Im weiteren Gebrauch wurde die abgekühlte Stärkelösung mit der Salzlösung auf die benötigten Konzentrationen gebracht.

5.2 Methoden

Zur Untersuchung der Adsorption von Polymeren an Füll- und Faserstoffen wurden verschiedene Methoden eingesetzt.

5.2.1 Adsorptionsuntersuchungen an Füll- bzw. Faserstoffsuspensionen

Ansetzen der Polymerlösungen

Es wurden in zehn 500 mL Plastikbecher jeweils 35, 70, 105, 140 und 210 mg Polymer (je zweimal) eingewogen und mit deionisiertem Wasser oder mit einer 0,017 M Natriumchloridlösung auf ca. 300 mL aufgefüllt. Die Lösungen wurden über Nacht auf Magnetrührern bei 400 U/min gerührt.

Ansetzen der Faserstoffsuspensionen

In zehn 1 L Becher wurden jeweils 6 g otro Zellstoff eingewogen und mit

400 mL der 0,017 M Natriumchloridlösung aufgefüllt. Diese Suspension wurde mit dem Flügelrührer ca. 30 s bei 1000 U/min lang aufgeschlagen und anschließend auf dem Magnetrührer eine Stunde bei 700 U/min gerührt.

Ansetzen der Füllstoffsuspensionen

In zehn 1 L Becher wurden jeweils ca. 5 g des CaCO_3 bzw. 2 g des Kaolins eingewogen und anschließend mit jeweils 400 g der 0,017 M Salzlösung befüllt. Diese Füllstoffsuspension wurde mit dem Ultraschallgerät Branson Modell D-450 ca. 20 s dispergiert und anschließend ca. eine halbe Stunde auf dem Magnetrührer bei 700 U/min gerührt.

Zellstoffmahlung

Die Zellstoffmahlung wurde mindestens zwei Tage vor einem Versuch vorbereitet. Dazu wurden in sechs 300 mL Bechergläser je 16 g otro Zellstoff eingewogen und mit destilliertem Wasser auf 266 g aufgefüllt. Nach mindestens 12 h Einweichzeit wurden Zellstoff und Wasser in die Mahlbüchsen gefüllt, diese in die Jokro-Mühle der Firma Wolf & Söhne GmbH eingesetzt und verschlossen.

Der Zellstoff wurde nun solange gemahlen, bis der Mahlgrad 40 SR erreicht war. Nach abgeschlossener Mahlung wurde der noch nicht benötigte Zellstoff in Gefrierbeutel gefüllt und im Kühlschrank aufbewahrt. Der für die Versuche benötigte Zellstoffbrei wurde mit destilliertem Wasser auf 2 L verdünnt und 2 min lang bei 10000 U/min desintegriert. Anschließend wurde das Wasser durch Vakuum abgesaugt. Der Feststoffgehalt sollte nach der Filtration bei 20-30 % liegen und wurde vor jeder Messung mit der Trockenwaage bestimmt.

Probenentnahme

Von allen Polymerlösungen wurden je 2 mL mit Hilfe einer Spritze entnommen und in ein SEC-Gläschen durch einen $0,8\ \mu\text{m}$ Spritzenfilter aus Celluloseacetat filtriert. Außerdem entnahm man je ca. 50 mL der Polymerlösungen und füllte diese in ein TOC-Glas. Anschließend wurden die Polymerlösungen unter Rühren zu den Faser- oder Füllstoffsuspensionen

gegeben. Vor und nach der Entleerung wurden die Becher gewogen, um die Masse der zugegebenen Polymerlösung zu bestimmen. Nach 120 min wurden mit Hilfe einer Spritze je 2 mL der Suspensionen entnommen und in ein SEC-Gläschen filtriert. Die Suspensionen wurden für die Entnahme der Proben für die TOC ca. 20 min zentrifugiert und anschließend in die TOC-Gläser gefüllt.

5.2.2 Messen des Zetapotenzials

Zur Bestimmung des Zetapotenzials wurde das Messgerät System Zeta Potential SZP 04 von Müttek verwendet. Dazu wurden 500 mL der Suspension in einen Becher gegeben, dieser unter das Gerät gestellt und die Pumpe aktiviert, bevor das Ventil langsam geöffnet wurde. Nach einer Minute wurde die eigentliche Messung gestartet und das Ergebnis (Zeta-Potential, Leitfähigkeit, erzeugter Unterdruck und gemessenes Potential) anschließend automatisch ausgedruckt. Die Pumpe schaltete sich aus, das Ventil musste geöffnet werden und die angesaugte Suspension fiel in das Gefäß zurück.



Abbildung 129: Messgerät System Zeta Potential SPZ 04 von Müttek

5.2.3 Durchführung der SEC-Messungen

Zur Bestimmung der Peakflächen und somit der Polymerkonzentration wurde ein HPLC-System bestehend aus einer Pumpe P680, einem Autosampler ASI-100 und dem Photoarray-Detektor PDA-100 der Firma Dionex verwendet. Die SEC-Säule aquagel-OH mixed von PolymerLabs wurde bei 25°C

betrieben. Als Eluenten benutzte man eine 0,05 M Na_2SO_4 -Lösung, die mit Hilfe von 0,5 M Schwefelsäure zuvor auf den pH-Wert 3 eingestellt wurde. Während der Messung betrug der Eluentenfluss 1 mL/min und die SEC-Säule wurde vor jeder Messung mit dem Eluenten 2 h lang gespült. Der Photoarray-Detektor wurde bei einer Wellenlänge von 208 nm betrieben. Für die Peakflächenanalyse wurde die Software Chromeleon von Dionex verwendet.

5.2.4 Durchführung der TOC-Messung

Für die TOC-Messungen wurde das Gerät highTOC der Firma Elementar Analysensysteme GmbH verwendet. Die Gläschen mit den Polymerproben wurden in die Halterungen eingesetzt und das Analysenprogramm gestartet. Die Proben wurden bei 1050°C verbrannt und die entstandene CO_2 -Menge mit Hilfe von IR-Spektroskopie über die Peakfläche ermittelt. Die TOC-Messung wurde nach DIN 38409-3 durchgeführt.

5.2.5 Viskositätsmessungen

In diesem Kapitel wird auf die einzelnen Schritte der Viskositätsuntersuchungen eingegangen.

Ansetzen der Polymerlösungen

Einen Abend vor der Versuchsdurchführung wurden die Polymerlösungen mit deionisiertem Wasser bzw. einer 0,017 M Natriumchloridlösung auf eine Konzentration von 1000 mg/l gebracht und über Nacht durch Rühren homogenisiert. Danach wurde die Polymerlösung auf Konzentrationen von etwa 750, 500, 350, 250, 150, 100, 75, 50, 25 und 10 mg/L verdünnt und durch Rühren homogenisiert.

Messung der Viskosität

Bei dem verwendeten Rotationsviskosimeter handelte es sich um eine koaxiale Zylinder-Messeinrichtung der Firma Brookfield mit einem ISO/DIN-Sensor nach DIN 53019. Die Polymerlösung wurde in das Messgefäß gegeben, in die Halterung gespannt und gleichzeitig der Messzylinder in die

Lösung eingetaucht und die Messzelle auf 25 °C temperiert. Dann startete die Messung, bei der sich der Zylinder mit einer Geschwindigkeit von 100 U/min drehte. Der Messwert wurde direkt am Display des Messgerätes abgelesen, sobald er sich auf einen konstanten Wert eingependelt hatte.

5.2.6 Durchführung der UV-Vis-Messung

Die UV-Vis Messung dient der Ermittlung der Konzentration von Stärke in der Lösung. Von den Nullproben der Polymerlösung wurde 1 mL in einen 5 mL Messkolben filtriert und bis zum Eichstrich mit 0,017 M Natriumchloridlösung aufgefüllt. Von den Polymerproben, die nach 120 min aus der Faser- bzw. Füllstoffsuspension gezogen wurden, wurden 5 mL entnommen und in einen Messkolben gefüllt. Anschließend wurden sämtliche Lösungen mit 200 µL Kaliumtrijodid-Lösung blau angefärbt, in Quarzküvetten gefüllt und in das UV-Vis-Gerät eingesetzt. Die Analyse erfolgte bei einer Wellenlänge von 578 nm.

5.2.7 Adsorptionsuntersuchung an Stahloberflächen

Die Adsorption an Stahloberflächen wurde mit der Schwingquarzwaage und dem Atomic Force Microscope untersucht.

Die Schwingquarzwaage

Die Quarzmikrowaage bestand aus dem Schwingquarzsensord und der Elektronik für Anregung und Messwertaufnahme. Das Herzstück der QCM war der als Steckkarte in einen Rechner eingebaute Netzwerkanalysator Saunders 250B. Dieser Netzwerkanalysator besitzt die Möglichkeit, zwei Schwingkreise gleichzeitig zu messen. Hierzu ist ein 12.5 Ω PI - Netzwerk an die Anschlüsse A_{out} und A_{in} angeschlossen und eines an die Anschlüsse B_{out} und B_{in} . Der Sensorquarz kann entweder direkt am PI – Netzwerk angeschlossen werden oder aber über einen HF – Transformator elektrisch entkoppelt werden, was z.B. die Erdung eines Quarzkontaktes an der Hauserdung ermöglicht.¹⁰⁶ Die mit der Flüssigkeit in Berührung kommende Kontaktfläche des Quarzsensors wurde geerdet. Das Messsystem wurde zunächst mit dem 50 Ω Calibration Kit von Saunders nach Anweisung in der Betriebsanleitung kalibriert.

Zur Steuerung und Auswertung wurde die Software „QTZ“ der Firma Resonant Probes, Clausthal, eingesetzt. In der Software wird der „Drive Level“ auf 3 db eingestellt. Die Zahl der Datenpunkte pro Messung wurde auf 401 eingestellt.

Ansetzen der Polymerlösungen

Die Polymerlösungen für die QCM-Messungen wurde identisch zu den Adsorptionsmessung an Füll und Faserstoffen hergestellt.

Durchführung der QCM-Messungen

Bei den QCM-Sensoren handelte es sich um Schwingquarzkristalle mit SS2343 Stahlbeschichtung von der Firma Q-Sense mit der Bezeichnung QSX304. Diese wurden vor jeder Messung in Piranha-Wasser 10 min lang eingelegt und mit Wasser abgespült. Anschließend wurden sie in der Plasmalaboranlage Femto von der Firma Diener electronic GmbH 10 min bei 100 Watt unter Sauerstoffatmosphäre gereinigt.

Für die anschließende Messung wurden die stahlbeschichteten Quarzsensoren in die temperierbaren Halter eingebaut und an den Impedanzanalysator über ein entsprechendes Kabel verbunden. Die Messtemperatur betrug 25 °C. Die Temperierung der Messzelle fand über einen Alublock mit Wasserbetrieb statt. Die Messzellen wurden mit einer 0,017 M NaCl-Lösung (5 mL) befüllt, die Resonanzfrequenzen bei 5, 15, 25, 35, 45 und 55 MHz mit Hilfe der QTZ-Software der Firma Resonant Probes gesucht und die Messung gestartet. Die Pause zwischen den einzelnen Messungen wurde auf null Sekunden eingestellt. War der Frequenzdrift über einen Zeitraum von 30 min $<0,5$ Hz, wurde die Messung gestoppt, die NaCl-Lösung entfernt und ca. 5 mL der zu untersuchenden Polymerlösung auf den Stahl-Sensor aufgegeben und die Messung wieder gestartet. Die Messung der Frequenzverschiebung bzw. der Sauerbrey-Masse fand bei 15 MHz statt. Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts (2 Stunden) wurde der Wert für die Sauerbrey-Masse aus den Messwerten ermittelt.

Nach der Messung der Frequenzverschiebung durch Adsorption des Polymers wurde die überstehende Polymerlösung mit einer Spritze entfernt und der Stahlsensor bei Raumtemperatur getrocknet.

Untersuchung der Biofilmbildung in Anwesenheit von Polymeren¹⁰⁵

Alle Teile der Messapparatur wurden mit 1 % Wasserstoffperoxid desinfiziert. Ein mit Edelstahl SS2343 beschichteter Sensorquarz QSX 304 von Q-Sense wurde in die Durchflussszelle so eingelegt, dass die mit der Flüssigkeit in Berührung kommende Seite an den geerdeten Kontakt angeschlossen war. Das Messzellenoberteil wurde verschraubt, die Messzelle in den auf 25°C temperierten Heizblock gestellt und mit dem Impedanzanalysator verbunden. Die Durchflussszelle wurde mit Teflonschläuchen über den Pufferbehälter (5 mL) mit einer Peristaltikpumpe so verbunden, damit die Nährlösung durch die Messzelle gesaugt wird. Das Vorratsgefäß wurde mit einer Bakteriennährlösung (50 mL) befüllt und die Resonanzfrequenzen bei 5, 15, 25, 35, 45 und 55 MHz gesucht. Die Pause zwischen den einzelnen Messungen wurde auf fünf Sekunden eingestellt und die Messung gestartet.

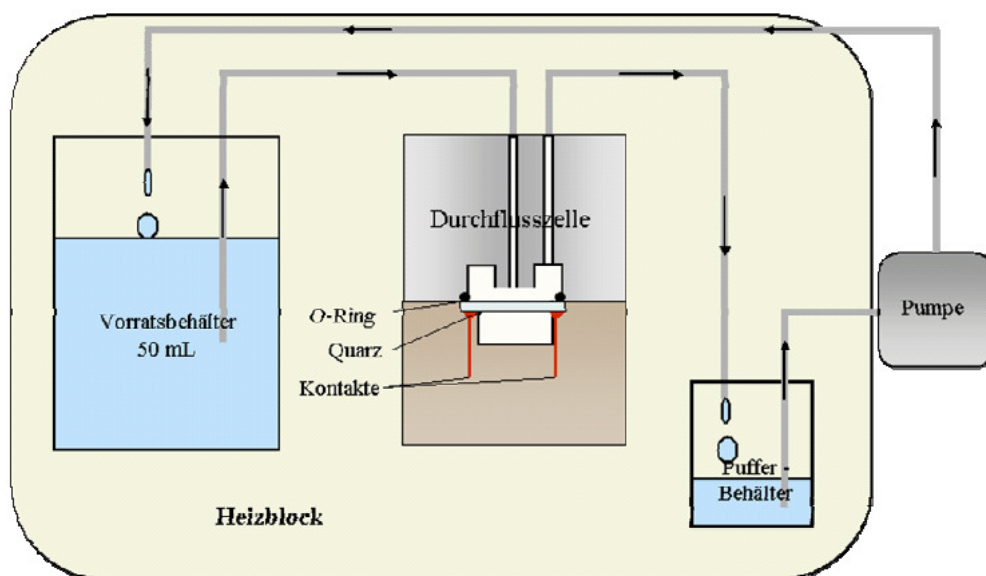


Abbildung 130: QCM-Messzelle mit Heizblock im Durchfluss mit einem Vorratsbehälter, Pumpe und Pufferbehälter

Bei Konstanz der Frequenz- und Resonanzbreite über einen Zeitraum von 2 h wurden 2 mL der Nährlösung entnommen und durch das zu untersuchende Additiv (300 mg Polymer in 1L Wasser) und 1 mL einer Suspension von *Pseudomonas fluorescens* ersetzt. Zeitgleich wurde die Messzeit auf 0 zurückgesetzt.

AFM- und lichtmikroskopische Aufnahmen

Für die lichtmikroskopischen und AFM-Aufnahmen wurden die getrockneten stahlbeschichteten Quarze mit entsprechendem Polymerfilm untersucht.

Als Lichtmikroskop wurde das Gerät von Olympus B202 verwendet und die Bilder mit 20-facher Vergrößerung aufgenommen. Für die AFM-Aufnahmen wurde das Gerät Veeco, Typ CP II im contact mode verwendet.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die Herstellung von Papier werden Papieradditive auf polymerer Basis verwendet, die den Blattbildungsprozess unterstützen und die Papiereigenschaften sowie die spätere Verarbeitbarkeit verbessern sollen. Diese geladenen Polymere werden während des Papierherstellungsprozesses im Konstantteil der Papiermaschine in die Papiersuspension eingebracht, wo sie mit den unterschiedlichsten Oberflächen, nämlich denen der Papierrohstoffe, den Holzfasern und den Papierfüllstoffen bzw. Pigmenten, und den Papiermaschinenteilen in Berührung kommen. Durch den Einsatz von Altpapier als billigere Faserquelle und durch die Wasserkreislaufschließung bei der Papierherstellung werden zum einen durch das verschmutzte Altpapier Bakterien in die Maschine eingetragen und zum anderen Salze im Kreislaufwasser angereichert. Das führt dazu, dass sich kolonienbildende Bakterien wegen des guten Nahrungsangebots in der Papiermaschine an den Stahloberflächen vermehren und eine sie schützende Schleimschicht bilden. Die hohe Salzkonzentration im Kreislaufwasser führt zum anderen zu einer Erhöhung des Additivbedarfs während des Papierherstellungsprozesses, um die gewünschten Papiereigenschaften zu erhalten. Dies hat zur Folge, dass es zu ungeplanter Überdosierung der Additive kommen kann. Die geladenen, im salzhaltigen Milieu weniger gut löslichen Polymere können nun verstärkt an die Maschinenoberfläche adsorbieren, weil sie nicht vollständig von den Papierrohstoffen verbraucht werden. Sie tendieren dazu, an den Kontaktflächen polymere Beläge zu bilden, in die Fasern und Füllstoffe mit eingebettet werden können. Beides führt zu Verschmutzung der Maschinenoberflächen durch Schleimbeläge. Es können sich Schleimbatzen ablösen, die in die Papierbahn geraten und unerwünschte Produktionsstillstände verursachen.

In diesem Zusammenhang sollten die Wechselwirkungen, speziell die Adsorption, von ausgewählten Papieradditiven, bei denen es sich überwiegend um Polyelektrolyte handelt, an Oberflächen verschiedener Komponenten der Papierherstellung untersucht werden mit dem Ziel, die Biofilmbildung durch Wahl geeigneter Additive zu verhindern. Weitere

Untersuchungen sollten aufklären, in welcher Form die Papieradditive in Lösung vorliegen und welche Konformation sie an den Oberflächen einnehmen, um die Art der Adsorption besser charakterisieren zu können.

6.1 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen der verwendeten Polymerlösungen zur Beurteilung des Lösungszustandes der Polymeren

Die untersuchten geladenen Makromoleküle können in Lösung einzeln oder als Gel vorliegen und können in dieser jeweiligen Form mit den Oberflächen wechselwirken. Mit Hilfe von Scherviskositätsuntersuchungen wurde deshalb die Viskosität der für die Adsorptionsuntersuchungen verwendeten Polymerlösungen in Abhängigkeit ihrer Konzentration bestimmt. Es zeigte sich, dass die kationisch wie auch die anionisch modifizierten Polyacrylamide im Konzentrationsbereich der Adsorptionsuntersuchungen bei einer kritischen Konzentration von 90-130 mg/L in einer Salzlösung Polymergele (Verhängungsnetzwerke) ausbilden. Die untersuchten kationisch modifizierten Polyvinylamine bilden erst ab einer kritischen Konzentration von 255 mg/L Verhängungsnetzwerke (Polymergele) aus, was nicht im untersuchten Konzentrationsbereich der Adsorptionsuntersuchungen lag. Die c-PVAmine sollten somit unaggregiert an die Oberflächen adsorbieren. Die kritische Konzentration des untersuchten c-PEI lag bei etwa 49 mg/L in salzhaltigem Wasser und bildete im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich Verhängungsnetzwerke aus, die dann auch als solche an die relevanten Oberflächen adsorbieren können.

6.2 Ergebnisse der Polymeradsorption an Füll- und Faserstoffe

Die Bestimmung der Isothermen für die Füll- und Faserstoffadsorption gelang mit der Messung der Anfangs- und Endkonzentration der verwendeten Polymerlösung mit Hilfe des TOC-Analysators. Die meisten Isothermen weisen einen Verlauf auf, der dem Langmuir-Typ zugeordnet werden kann. Für die Füllstoffe zeigen die Isothermen für die Adsorption von c-PAM und a-

PAM einen pseudolinearen Verlauf und weichen somit vom Langmuir-Typ ab. Weiterhin zeigt auch die Isotherme für die Adsorption der anionischen Stärke an Calciumcarbonat einen pseudolinearen Verlauf. Diese Polymere adsorbieren ab ihrer kritischen Konzentration als Verhängungsnetzwerke an die Füllstoffoberflächen. Fast alle Isothermen der Adsorption von geladenen Polymeren an Zellstoff-Oberflächen weisen einen Verlauf auf, der dem Langmuir-Typ zugeordnet werden kann. Die Isotherme für die Adsorption von c-PEI an Zellstoff stellt hier die Ausnahme dar. Sie weicht stark vom Langmuir-Typ ab. Es wird vermutet, dass über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich c-PEI-Assoziate adsorbiert werden. Die Abhängigkeit der Adsorption der Polymeren von ihrer Molmasse und Ladungsdichte lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

An die Calciumcarbonatoberfläche werden nur schwach kationisch geladene Polymere adsorbiert. Anionisch geladene Polymere werden umso besser adsorbiert, je niedriger ihre Ladungsdichte ist. Hochmolekulare Polyelektrolyte adsorbieren in geringerer Menge als solche mit kleiner Molmasse.

Die Kaolinoberfläche adsorbiert mehr kationisch und anionisch modifizierte Polymere mit kleinerem Molekulargewicht und niedrigerer Ladungsdichte als solche mit großem Molekulargewicht und hoher Ladungsdichte. Generell werden Polymere mit kationischer Ladung besser von Kaolin adsorbiert, als solche mit negativer Ladung.

Alle Ergebnisse zeigen, dass Polymere mit niedriger Molmasse und Polyelektrolyte mit niedrigerer Ladungsdichte in größerer Menge an die Mineralpartikel adsorbiert werden als die höhermolekularen bzw. höher geladenen Vergleichspolymeren. Dies zeigt, dass bei nicht assoziierenden Systemen eine umso höhere Belegungsdichte der Substratoberfläche erreicht wird, je geringer das Knäuelvolumen der Makromoleküle ist. Bei assoziierenden Systemen wird keine Sättigung der Oberfläche erreicht.

Die Zellstoffoberflächen adsorbieren praktisch keine anionisch geladenen Polymere. Tendenziell werden hoch geladene kationische Polymere mit niedrigem Molekulargewicht besser an die Zellstofffasern adsorbiert als niedrig geladene Polyelektrolyte mit hohem Molekulargewicht.

Mit Hilfe der ermittelten Adsorptionsisothermen lassen sich nach der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts die Polymerverbräuche für eine Papiermodellsuspension bestehend aus 30% Füll- und 70% Faserstoff berechnen. Es zeigt sich, dass bei Maximaldosierung der Additive (Herstellerangabe) ein erheblicher Anteil der Additive nicht verbraucht wird und sich im Kreislaufwasser anreichern und an schlecht umströmten Oberflächen organische Ablagerungen bilden kann. Bei den Berechnungen unberücksichtigt bleibt die Tatsache, dass bei der Papierproduktion die Gleichgewichtseinstellung nicht abgewartet wird und somit in der Praxis ein noch kleinerer Polymerverbrauch resultiert.

6.3 Ergebnisse der Zetapotenzialuntersuchungen

Durch die Adsorption der geladenen Papieradditive an die Faser- und Füllstoff-Oberflächen wird die wirksame Oberflächenladung der unbelegten Oberflächen unterschiedlich abgeschirmt. Mit der Änderung des Zetapotenzials mit zunehmender Polymerbelegung der Faser- und Füllstoffe kann indirekt auf die Konformation der adsorbierten Polymerketten geschlossen werden. Bei schwach geladenen und kleinen Polymeren fällt bzw. steigt das Zetapotenzial linear mit zunehmender Polymerbelegung, je nachdem, welche Ladungsart das Polymere trägt. Es wird hier davon ausgegangen, dass die Oberfläche kontinuierlich mit Polymermolekülen belegt wird, bis sie vollständig bedeckt ist und das Polymere flach an die Oberfläche adsorbiert wird. Ganz anders verhält es sich bei hochgeladenen Polymeren und solchen, die eine hohe Molmasse haben. Das Zetapotenzial wird durch steigende Polymerbelegung nicht noch stärker abgeschirmt, sondern stellt sich nach erster Polymerbelegung auf einen konstanten Wert ein. Mit steigender Polymerkonzentration und steigender adsorbierter Polymermenge werden mehr Polymere adsorbiert, die an der Oberfläche weite Schlaufen und lose Kettenenden ausbilden. Diese ragen in die diffuse, durchströmbare Schicht des Partikels und können das Zetapotenzial dort nicht mehr wesentlich beeinflussen.

6.4 Ergebnisse der Polymeradsorption an die Stahloberflächen

Die Adsorption von Papieradditiven an die Maschinenoberflächen, speziell den Stahloberflächen, war mit den Methoden der Füll- und Faserstoffadsorption nicht bestimmbar. Die kommerziell erwerbbaaren Stahloberflächen (Pulver und Platten) wiesen eine zu kleine spezifische Oberfläche auf und konnten mit der TOC-Methode nicht untersucht werden, da die Konzentrationsänderung der Polymerlösung nach der Gleichgewichtseinstellung zu gering war. Deshalb musste eine empfindlichere Methode gefunden werden, um die Adsorption an Stahl zu bestimmen. Die Quarzmikrowägung war hier die Methode der Wahl, um die sehr geringe Polyelektrolytadsorption an Stahl direkt zu bestimmen. Bei der Adsorption von kationisch und anionisch geladenen Polymeren an Stahl steigt die adsorbierte Menge mit steigendem Molekulargewicht an und sinkt mit steigender Ladungsdichte ab. Darin unterscheidet sich die Adsorption an Stahl von der Adsorption an den mineralischen Stoffen und an Zellstoff.

Geht man von einer Adsorption mit Kettenschlaufen bzw. freien Schwänzen aus, würden die beobachteten Abhängigkeiten diese Vermutung stützen. Liegt die kritische Konzentration des Polymeren im untersuchten Konzentrationsbereich, so sinkt ab diesem Wert die adsorbierte Polymermenge mit zunehmender Konzentration wieder ab. Die Adsorption des Polymeren an die Stahloberfläche wird durch die Bildung des Verhängungsnetzwerkes in der Lösung behindert. Für das c-PEI konnte mit Hilfe des AFM gezeigt werden, dass die Polymere nach Erreichen der kritischen Konzentration von der Stahloberfläche als Polymeraggregate adsorbiert wurden. Generell weisen die getrockneten Polymerfilme auf dem Stahlsensor eine farnförmige Struktur auf, die auf eine Domänenausbildung aufgrund der Abstoßung der gleichnamig geladenen Polymerketten innerhalb des Polymerfilms, zurückgeführt wird. Ungeladene Segmente lagern sich hier zusammen und geladene Segmente nehmen den größtmöglichen Abstand voneinander ein.

6.5 Wirkung der kationischen Papieradditive auf die Biofilmbildung

Mit Hilfe der entwickelten Methode zur Detektion der Polyelektrolytadsorption an Stahloberflächen gelang es auch, exemplarisch den Einfluss der Papieradditive auf die Biofilmbildung zu untersuchen. Die Methode eignet sich besonders gut, um die Anfangsphase der Biofilmbildung zu beobachten und die Wirkung der Papieradditive auf die Bildung von biologischen Ablagerungen zu ermitteln. Die kationisch geladene Stärke fördert die Biofilmbildung in der Anfangsphase des Biofilmwachstums. Da die kationische Stärke an sich schon sehr gut an der Stahloberfläche adsorbiert wird, könnte sie als Anker die Bakterien besser an der Stahloberfläche fixieren und dort als Nahrungsmatrix dienen und wegen der chemischen Ähnlichkeit zu EPS in den Biofilm mit eingebaut werden. Die untersuchten synthetischen, kationischen Polymere behindern das Biofilmwachstum und tragen so dazu bei, die Stahloberfläche und letztendlich die Papiermaschine sauber zu halten.

Damit wurde eine Methode evaluiert, um den Einfluss von Papieradditiven auf die Biofilmbildung und die Bildung von organischen Ablagerungen an Stahloberflächen vorweg testen zu können. Mit der QCM-Methode wäre es schon vor der Benutzung eines neuen Additivs bei der Papierherstellung möglich, dessen Adsorption an Oberflächen zu bestimmen und das Ablagerungsverhalten zu beurteilen. Dies muss bis jetzt sehr kostenaufwändig direkt in Praxistests an der Papiermaschine ermittelt werden.

7 Resumé

Natürliche oder synthetisch hergestellte geladene Polymere sind als Papieradditive heutzutage bei der Papierherstellung nicht mehr wegzudenken, weil sie die Papiereigenschaften deutlich verbessern. In der Papiermaschine stehen die Papieradditive im ständigen Kontakt zu den Füllstoff-, Zellstoff- und Stahloberflächen, von denen sie aus der Lösung adsorbiert werden können. Die Adsorption an die Oberflächen wird im Wesentlichen durch die Eigenschaften der Polyelektrolyte und durch ihren Lösungszustand gesteuert. Unter den untersuchten Systemen erwies sich die Adsorption an den Mineralstoffen als vom Knäuelvolumen limitiert (entropischer Effekt), während auf der Stahloberfläche die positive Wirkung steigender Kettenlänge auf einen starken, energetisch begünstigten Segmentkontakt bzw. auf eine bürstenartige Adsorptionsform schließen lässt.

Die Papieradditive werden bei der Papierherstellung durch das Produkt nicht vollständig aus der wässrigen Phase ausgeschleust. Sie können sich im System anreichern und sich in schlecht durchströmten Bereichen der Papiermaschine an die Stahloberflächen ablagern. Kationische Stärke adsorbiert in großer Menge an die Stahloberflächen und kann als Nahrungsmatrix für die im System befindlichen Bakterien und Pilze dienen. Die Bakterien können in die Stärkematrix eingebettet werden und dort einen dicken Biofilm bilden. Die synthetisch hergestellten Polyelektrolyte wie z.B. c-PEI, c-PAM und c-PVAm behindern hingegen die Anlagerung von Mikroorganismen und halten die Papiermaschinenoberflächen sauber.

8 Literatur

1. <http://www.vdp-online.de/papierindustrie.html>
2. VDP Papierkompass 2007
3. Blanco, A., Negro, C., Monte, C., Tijero, J.; *Progr. Paper Recycl.* **11 (2)** (2002) 14
4. Blanco, A., Negro, C., Monte, C., Tijero, J.; *Progr. Paper Recycl.* **11 (2)** (2002) , 26
5. Klahre, J., Lustenberger, M.; *Das Papier* **52** (1998) 10A, V42
6. Klahre, J., Lustenberger, M., Flemming, H.-C.; *Das Papier* **50 (2)** (1996) , 47
7. Klahre, J., Lustenberger, M., Flemming, H.-C.; *Das Papier* **51 (5)** (1997), 228
8. Klahre, J., Lustenberger, M., Flemming, H.-C.; *Das Papier* **52 (10)** (1998), 590
9. Schulte, J.; *Papiermacher* **10** (2003), 6
10. Schulte, J.; *Papiermacher* **11** (2003), 8
11. Flemming, H.-C.; *Chemie-Ing.-Techn.* **67** (1995), 1425-1430.
12. Flemming, H.-C.: Biofouling in der Wasseraufbereitung. Vortrag des CONCEPT-Symposiums "Wasseraufbereitung, -Lagerung und Verteilung - Anforderungen, Verfahren, Validierung, Kontrollen - Pflege und Wartung - Zukünftige Entwicklungen" 28-29. Nov. 1990 Fulda (1990), 53
13. Geller, A.; *Wochenbl. f. Papierf.* **112 (2)** (1984), 49
14. Gattermayer, J.; Dissertation, TU Darmstadt (2001)
15. http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/adsorptionsgleichgewichte/klassifizierung_von_sorptionsisothermen.vscml.html
16. Cohen-Stuart M., Fleer G., Lyklema J., Norde W., Scheutjens J.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **34** (1991), 47
17. Wågberg, L.; Ödberg, L.; *Nordic Pulp Paper Res. J.* **4 (2)** (1989), 135

-
18. Hesselink, F. T.; *J. Colloid Interface Sci.* **60** (1997), 448
 19. Hoeve, C. A. J.; *J. Polym. Sci. (C)* **34** (1971), 1
 20. Scheutjens J. M. H. M., Fleer G. J.; *J. Phys. Chem.* **83** (1979), 1619
 21. Scheutjens J. M. H. M., Fleer G. J.; *J. Phys. Chem.* **84** (1980), 178
 22. Cohen-Stuart, M. A., Fleer G. J., Scheutjens, J. M. H. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **97** (1984), 515
 23. M. A. Cohen-Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer: *J. Polym. Sci. (B)* **18** (1980), 559
 24. Böhmer M. R., Evers O. A., Scheutjens J. M. H. M.; *Macromolecules* **23** (1990), 2288
 25. Spiegler, U. M., Dissertation, TU München (1999).
 26. Müller, P.; Dissertation, TU Darmstadt (2001)
 27. Köth, M.; Dissertation, TU Darmstadt (2001)
 28. Handarto V.; Dissertation, TU Darmstadt (2006)
 29. Tegge, G.: Chemische Zusammensetzung und Konstitution in Stärke und Stärkederivate (1984), 29
 30. Vollhardt, P.: *Kohlenhydrate, Polyfunktionelle Naturstoffe; Organische Chemie* (1988), 1098
 31. Gruber, E.; Vorlesungstext: *Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe, Stärke* (2000)
 32. Dintelmann T., Dissertation TU Graz (1999)
 33. Gruber, E., TU Darmstadt, Vorlesung: *Chemische Technologie des Zellstoffs und Papiers* (2006)
 34. Van de Ven, T.G.M., Alince, B.: *Fundamentals of Papermaking*, Trans. 11th fundamental research symposium, Cambridge, England, Pira International, Leatherland, UK, Eds Baker, C. F. (1997)
 35. Wågberg, L., Lindström, T.; *Colloids and Surfaces* **27** (1987), 29
 36. Falk, M., Ödberg, L., Wågberg, L., Risinger, G.; *Colloids Surf.* **40** (1989), 115

-
37. Ödberg, L., Tanaka, H., Swerin, A.; *Nord. Pulp Paper Res J.* **8** (1) (1993), 6
 38. van de Ven, T.G.M.; *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **15** (5), (2000), 494
 39. Alince, B., T.G.M., van de Ven; *Fundamentals of papermaking materials*, Trans. 11th Fund. Res. Symp. Cambridge **2** (1997), 771
 40. Wågberg, L., Annergren, G.; *Fundamentals of papermaking materials*. Trans. 11th Fund. Res. Symp. Cambridge **1** (1997), 1
 41. Akari, S., Schrepp, W., Horn, D.; *Langmuir* **12** (4) (1996), 857
 42. Pfau, A., Schrepp A., Horn, D.; *Langmuir* **15** (1999), 3219
 43. Pelton, R.H.; *Journal of Colloid Interface Science* **111** (22) (1986), 475
 44. Petlicki, J., van de Ven, T.G.M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* **83** (1994), 9
 45. Alince, B., Vanerek, A., van de Ven, T.G.M.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (6) (1996), 954
 46. Bos, J.H., Veenstra, P., Verhoeven, H., de Vos, P.D.; *Das Papierbuch*, 1. Auflage, ECA pulp & paper b.v. (1999)
 47. http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Strukturtypen/sonstige_calcit.html
 48. Lee L.T., Rahbari R., Lecourtier J., Chauveteau G.; *Journal of Colloid and Interface Science* **147** (1991), 351
 49. Jasmund K., Lagaly G.; *Tonminerale und Tone*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, (1993)
 50. http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_7_5.html
 51. Nabzar, L., Pefferkorn, E., Varoqui, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **102** (1984), 380
 52. Nabzar, L., Pefferkorn, E., Varoqui, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **108** (1985), 243
 53. Nabzar, L., Carroy, A., Pfefferkorn, E.; *Soil. Sci.* **141** (1986), 113
 54. Pefferkorn, E., Nabzar, L., Carroy, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **106** (1985), 94

-
55. Pfefferkorn, E., Nabzar, L., Varoqui. R.; *J. Colloid Polym: Sci.* **265** (1987), 889
 56. Ray, D., Hogg, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **116** (1987), 256
 57. Lee, L., Rahbari, R., Lecourtier, J., Chauveteau, G.; *J. Colloid Interface Sci.* **147** (1991), 351
 58. Hogg, R.; *Colloids Surf. A* **146** (1999), 253
 59. Hogg, R.; *Int. J. Miner. Proc.* **58** (2000), 223
 60. Schofield, R.K., Samson, H.R.; *Clay Miner. Bull.* **2** (1953), 45
 61. Luckham, P.F., Rossi, S.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **82** (1999), 43
 62. O'Brien, N.R.; *Clays Clay Miner.* **19** (1971), 353
 63. Nabzar, L., Pfefferkorn, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **108** (1985), 243
 64. Kahl, T.; *Wochenbl. f. Papierf.* **125 (1)** (1997), 8
 65. Stumm, D.; Dissertation, TU Darmstadt (2007)
 66. ThyssenKrupp, Veröffentlichung zu Nirosta Präzisionsband
 67. Flemming, H.-C.; GWF Gas Wasserfach: Wasser/Abwasser **132** (1991), 197
 68. Christensen, B.E., Characklis, W.G.; *Biofilms*, Wiley, New York (1990), 93
 69. Schenker, A. P., Henkels, W. D., van Poele, J.; *Wochenbl. f. Papierf.* **123** (1995), 384
 70. <http://www.biocenter.helsinki.fi>
 71. Flemming, H.C.; *Water Sci. Technol.* **27** (1993), 1
 72. Müller, R.F.; *Tappi Biological Sci. Symp.* (1994), 195
 73. Philipp, B.: Dawydoff, W.; Hong, L. T., Linow, K.; *Zellstoff Papier* **28** (1979), Nr. 5, 203
 74. Schempp, W.; Tran, H. T.; *Wochenbl. f. Papierf.* **109** (1981), Nr. 19, 726

-
75. Gruber, E., TU Darmstadt, Vorlesung: *Grundlagen der allgemeinen und makromolekularen Chemie* (2006)
76. Cowie, J. M. G.; *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, vieweg (1997)
77. Borucki, H.; Schülerduden, *Die Chemie*, 3. Auflage, Dudenverlag (1995)
78. Fa. Müttek; Bedienungsanleitung System Zeta Potential SZP 04
79. Lyklema J.; *Colloidal Dispersions*, The Royal Society of Chemistry, London (1981), 47
80. Freundlich H.; *Coll. Capillary Chem.*, London (1922), 50
81. Stern O.; *Z. Elektrochemie* **30** (1924), 508
82. Börner, M., Jacobasch, H.-J., Simon, F., Churaev, N.V. , Sergeeva, I.P., Sobolev, V. D.; *Coll. Surf. A.* **85**, (1994) 9
83. Rodahl, M., Kasemo, B.; *Sens. Actuators A* **54** (1996), 448
84. Curie, P., Curie, J.; *C. R. Acad. Sci.* **91** (1880) 294
85. Grate, J.W., Martin, S.J., White, R.M.; *Anal. Chem.* **65** (1993), 940A
86. Kaspar, M., Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, (2000)
87. Ballantine, D.S., White, R.M., Martin, S.J., Ricco, A.J., Zellers, E.T., Frye, W.H; *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications*; Academic Press, San Diego, (1997)
88. Grate, J.W., Martin, S.J., White, R.M.; *Anal. Chem.* **65** (1993) 987A
89. Sauerbrey, G., *Arch. Elektr. Übertrag.*, **18** (1964), 617
90. Personage, E., Tirell, M., Watanabe, H., Nuzzo, R.C.; *Macromolecules* **24** (1991), 1987
91. Frantz, P., Granick, S.; *Langmuir*, **8** (1992), 1176
92. Malmsten, M., Lindman, B.: *Langmuir*, **6** (1990), 357
93. Tanaka, M., Machizuki, A., Malonura, T., Shimura, K, Onishi, M., Okahata, Y.: *Colloids Surf. A.* **193** (2001), 145
94. Baba, A., Kaneko, F., Advincula, R.C.: *Colloids Surf., A*, **173** (2000) 39

-
95. Rodahl, M, Höök, F., Fredriksson, C., Keller, C.A., Krozer A., Brzezinski, P., Voinova, M., Kasemo, B.: *Faraday Discuss.*, **107** (1997), 229
 96. Plunkett, M.A., Claesson, P.M., Rutland, M.W.: *Langmuir*, **18** (2002), 1274
 97. Lu. C., Czanderna, A.W.: *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, Eds.: Elsevier: New York, 1984: Methods and Phenomena Series; **7** (1984)
 98. Sauerbrey, G.; *Z. Phys.*, **155** (1959), 206
 99. Johannsmann, D., Berg, S.; *J. Appl. Physics*, **92 (11)** (2002) , 6905
 100. Pax, M.; Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, (2002)
 101. Nomura, T., Minemura, A.; *Nippon Kagaku Kalshi*, (1980), 1621
 102. Munro, J.C., Frank, C. W.; *Macromolecules* **37(3)** (2004), 925
 103. Pfefferkorn, E., Carroy, A., Varoqui R.; *Macromolecules* **18** (1985), 2252
 104. Narx, K.A.; *Biomacromolecules* **4** (2003), 1099
 105. Hillerich, J.; Dissertation TU Darmstadt, (2007)
 106. Betriebsanleitung zum Network Analyzer, Saunders Associates Inc. (2005)

Nadja Viel

Hanau, 05.05.2008

Wilhelm-Paul-Straße 24

63456 Hanau

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Nadja Viel

Nadja Viel

Hanau, 05.05.2008

Wilhelm-Paul-Straße 24

63456 Hanau

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Nadja Viel

Lebenslauf

Persönliches:

Name: Nadja Viel, geb. Keilmann
Geburtsdatum: 04.10.1978
Geburtsort: Lampertheim
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Ausbildung:

1985-1989 Grundschule in Bürstadt
1989-1998 Liebfrauenschule in Bensheim, Schulabschluss: Abitur
10/1998-12/2003 Chemiestudium an der Technischen Universität in Darmstadt
06/2003-12/2003 Diplomarbeit mit dem Thema: „Verbesserung der Opazität von Dekorpapier durch Optimierung der Verteilung und Fixierung von Titandioxid im Papierblatt“ betreut von Prof. Dr. Erich Gruber am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe der TU Darmstadt
02/2004-heute Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe und Durchführung der Promotionsarbeit mit dem Thema: „Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von polymeren Papieradditiven und deren Einfluss auf die Biofilmbildung“

Hanau, 05.05.2008

Nadja Viel